

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 250

12. Februar 1943

Heft 3—4, S. 229—388

Die Herausgabe des vorliegenden Heftes erlitt eine Verzögerung infolge Veränderungen in der Zusammensetzung des Herausgeberkollegiums. Diesem gehören in Zukunft folgende Herren an:

ROBERT FRICKE-Stuttgart, WALTER HIEBER-München,
ULRICH HOFMANN-Wien, WILHELM KLEMM-Danzig
ROBERT SCHWARZ-Königsberg.

Als geschäftsführende Redakteure sind die Herren R. FRICKE-Stuttgart und W. KLEMM-Danzig tätig.

Der Verlag und das Herausgeberkollegium

Arthur und Wolfgang Meiner
Verlagsleiter C. Berger

R. Fricke, W. Hieber
U. Hofmann, W. Klemm
R. Schwarz

Carl Wilhelm Scheele

geb. 19. Dez. 1742, gest. 21. Mai 1786.

Ein Gedenkblatt zu seinem 200. Geburtstage

CARL WILHELM SCHEELÉ ist durch seine chemischen Entdeckungen einer der großen Bahnbrecher und Wegbereiter der reinen und angewandten Chemie geworden; gleich wie sein Lebenswerk durch seine Weite und Eigenart unsere Bewunderung erregt, so verdient sein Lebensschicksal durch dessen tragischen Ablauf unser tiefes Mitgefühl und ist ein erschütterndes Beispiel einstiger deutscher Entrechtung. Er wurde als das siebente unter elf Kindern des deutschstämmigen Kaufmanns und Brauers JOACHIM CHRISTOPH SCHEELÉ in Stralsund am 19. Dezember 1742¹⁾ geboren und erhielt dort seinen deutschen Anfangsunterricht. Seit 1234 war Stralsund eine deutsche Stadt, die nachher zur Hanse gehörte; der westfälische Friede im Jahre 1648 machte aber diese kerndeutsche Handelsstadt und Trutzburg zu einer schwedischen Besetzung, und erst 1815 wurde sie wiederum preußisch. Zwangsläufig mußte nun das Leben des deutschen Jünglings CARL WILH. SCHEELÉ auf schwedischem Boden seinen weiteren Verlauf nehmen: er wurde zum Apothekerberuf bestimmt und begann als 15jähriger seine praktische Lehrzeit in den Apotheken Südschwedens. Die Lehr- und Wanderjahre führten ihn immer weiter nordwärts, von Gotenburg nach Malmö und Stockholm; von 1770 bis 1775 ist er als Laborant in einer Apotheke der Universitätsstadt Uppsala tätig und findet in dem dortigen berühmten Professor TORBERN BERGMAN (1735—1784) einen Gönner und chemischen Berater, um alsdann von 1775—1786 als Apotheker in dem kleinen Landstädtchen Köping, unweit des Mälarsees, zu wirken — von körperlichen Leiden niedergebeugt und von übermäßiger Arbeit erschöpft, stirbt er hier im Alter von 43 Jahren, am 21. Mai 1786.

Man kann nicht umhin sich zu fragen, wie dieser geniale Experimentator sich unter günstigeren wirtschaftlichen und klimatischen Verhältnissen bzw. unter anderen Berufs- und Arbeitsbedingungen

¹⁾ Das Geburtsdatum wird fälschlich auf den 9. Dezember 1742 angesetzt.

entfaltet hätte? Lag nicht in dem vorzeitigen Zusammenbruch seines Körpers und in der Gestaltung seines Lebens ein Teil eigener Schuld? Es war doch so, daß FRIEDRICH DER GROSSE den Auftrag gegeben hatte (1776—77), den „berühmten schwedischen Chemiker“ zur Übernahme der Stelle des erkrankten großen MARGGRAF an der Berliner Akademie der Wissenschaften zu veranlassen; die diplomatischen Zwischenhändler ermittelten endlich den „Apotheker SCHEEL“ oder „SCHELL“, doch dieser „verdankt seine chemischen Kenntnisse bloß langer Arbeit und reicher Erfahrung“ (!). Ein Gesandter ist leider nicht immer ein geschickter, und die Verhandlungen wurden ohne das gewünschte Ergebnis abgebrochen.

Um nun die Leistungen SCHEELE's vom allgemein menschlichen Standpunkt entsprechend bewerten zu können, muß man sich vergegenwärtigen, daß er ein chemischer Entdecker *kat'exochen* wurde, ohne Chemiestudien auf Hochschulen betrieben zu haben und ohne je als Hochschullehrer tätig gewesen zu sein. In abhängiger Stellung hat er als Autodidakt aus Büchern sich sein chemisches Weltbild errichtet und durch präparatives Nacharbeiten seine Experimentierkunst ausgebildet. Er ist ein Arbeits- und Forschungsfanatiker, der dabei auf alles das, was anderen das Leben lebenswert macht, Verzicht leistet; in seinen Problemstellungen und seiner Versuchsmethodik ist er sein eigenes Vorbild und sein eigener Lehrer, mit 26 Jahren ist er bereits ein Selbstdenker und Entdecker in der Chemie, der nun, von einem ungestümen Erkenntnisdrang getrieben, in ununterbrochener Folge sein Interesse den verschiedenartigsten Dingen seines engen und dürftigen Berufskreises zuwendet und von einer Entdeckung zur anderen eilt. Nach der von WILH. OSTWALD vorgeschlagenen Klassifizierung großer Naturforscher möchten wir SCHEELE dem romantischen Typus angliedern; kennzeichnend sind für ihn die geistige Frühreife, die mentale Reaktionsgeschwindigkeit, die ihn zu schnellen Umstellungen und zu den vielgestaltigen Problemen befähigt, was sich nun darin auswirkt, daß er die Einzelfragen nicht eigentlich erschöpfend behandelt und ihre ausführliche Mitteilung aufschiebt, oft zum Nachteil seiner Entdeckerpriorität. Während sein großer deutscher Zeitgenosse CARL FRIEDRICH WENZEL (1740—1793) nach den (zwischen den sich verbindenden Stoffen wirkenden) Kräften forscht und in Quantitäten denkt, also messend und wägend vorgeht, ist SCHEELE's Wesensart, wohl auch beruflich bedingt, auf die Stoffarten und die Zusammensetzung der Naturstoffe ausgerichtet. Er ist mehr ein Augenmensch, der die sinnfälligen Zergliederungs-

vorgänge der zusammengesetzten Naturstoffe untersucht und sein Denken und Forschen der Isolierung von Einzelbestandteilen dieser letzteren zuwendet.

Wenn PARACELSUS (1493—1541) seinerzeit gefordert hatte, daß man von den medizinisch wirksamen Naturstoffen ermitteln soll, „was corpus das sei“, das z. B. in den Pflanzenstoffen wirkt, so könnte man SCHEELE als denjenigen bezeichnen, der erstmalig systematisch diese Aufgabe in Angriff genommen und an vielen pflanzlichen und mineralischen Naturstoffen durchgeführt hat. An gelegentlichen und vereinzelt Ansätzen dazu hat es vor SCHEELE nicht gefehlt, jedoch hat er in den wenigen Jahren seines Schaffens mehr geleistet, als alle seine Vorgänger in Jahrhunderten. Diese Isolierung zahlreicher neuer Stoffe, namentlich die Entdeckung von vielen neuen organischen Verbindungen hat die Grundlagen für die noch zu schaffende „organische Chemie“ gegeben, entstanden doch Name und Begriff dieser neuen Chemie erst nach SCHEELE's Tod. Entwicklungsgeschichtlich mußten zuerst diese neuen Stoffe bekannt und als rein gekennzeichnet sein, dann mußte ein JUSTUS LIEBIG durch die Erfindung der Elementaranalyse (1831) die quantitative Zusammensetzung und die rationelle Formel vermitteln, weiterhin mußte ein AUGUST KEKULÉ die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms begründen (1858), um für dieselben organischen Individuen eine Konstitutionsformel aufstellen zu können, und schließlich konnte eine chemische Synthese das Werk krönen. Im besonderen ist es das historische Verdienst SCHEELE's, erstmalig die weite Verbreitung organischer Säuren in den Früchten, Beeren, Pflanzensäften¹⁾, in der Milch usw. nachgewiesen und sie in gesonderter Form (teils vermitteltst ihrer schwerlöslichen Salze) dargestellt zu haben. Damit begründete er die Gruppe der organischen Frucht- und Pflanzensäuren; von ihm wurden entdeckt bzw. charakterisiert die folgenden Säuren: Weinsteinsäure (1769), Benzoesäure (1775), Harnsäure (1776), Milchsäure (1780), Schleimsäure (1780), Blausäure (1782), Oxalsäure (1784), Zitronensäure (1784), Apfelsäure (1785), Gallus- und Pyrogallussäure (1786); ferner entdeckte er das Ölsüß (Glycerin) aus Öl oder Fett (1783) und das Fuselöl (1785). Ebenso führte er die Synthese der Blausäure (des Cyanwasserstoffs) aus, und zwar durch Überleiten von Ammoniak und CO₂ über glühende Kohle (1783).

¹⁾ Es sei hervorgehoben, daß dieselben Früchte, Beeren usw. nach anderthalb Jahrhunderten wiederum systematisch durchforscht werden, und zwar auf die modernen „Biokatalysatoren“ (Vitamine, Wachstumsstoffe u. a.).

Daß diese Entdeckungen SCHEELE's sowie die Verknüpfung bestimmter physiologischer Wirkungen mit bestimmten chemischen Verbindungen sich bald auch auf andere Naturstoffe erstrecken würden, war vorauszusehen, wir erinnern nur an die bedeutenden Arbeiten CHEVREUL's, die zu der Entdeckung der Fettsäuren führten (um 1813) sowie an SERTÜRNER's Entdeckung des „Morphiums“ (1805 u. f.), des ersten Beispiels eines pflanzlichen Alkalis oder einer organischen Salzbasis, der bald andere „Alkaloide“ durch W. MEISSNER, F. F. RUNGE usw. folgten. Durch SCHEELE war die chemische Untersuchung der organischen Naturstoffe gleichsam mobilisiert worden.

Nicht weniger bedeutend sind SCHEELE's Entdeckungen auf anorganischem Gebiet. Als erster hat er bereits 1771—72 die „Feuerluft“ (d. h. den Sauerstoff) entdeckt, während unabhängig von ihm PRIESTLEY¹⁾ im Jahre 1774—75 die „dephlogistierte Luft“ (d. h. denselben Sauerstoff) entdeckte und sogleich bekannt machte: dadurch setzte er LAVOISIER in den Stand, seit 1775 seine „antiphlogistische Chemie“ aufzubauen und die Verbrennungserscheinungen als Oxydationsvorgänge durch die Waage zu kontrollieren. Wenn SCHEELE den Ruhm der Sauerstoffentdeckung mit PRIESTLEY teilen muß, so ist die Entdeckung des Chlors („dephlogistierte Salzsäure“) im Jahre 1774 seine ausschließliche Leistung, und zwar wurde dieser Stoff im Zusammenhang mit der Erkenntnis des Braunsteins (Mangandioxyds) und der Schwerspaterde (Bariumoxyd) erhalten. Damit machte er eines der wirksamsten Agentien leicht zugänglich; die Bedeutung dieses ersten Halogens Chlor für die theoretische und präparative Entwicklung der anorganischen wie der organischen Chemie, ebenso aber auch für die Entstehung neuer chemischer Industrien (Bleichkalk, Chlorbleiche, Chlorate, Perchlorate u. a.) kann kaum überschätzt werden. Er findet die neuen Säuren Arsensäure (1775), Molybdänsäure (1778) und Wolframsäure (1780) — die nachher isolierten Metalle Mangan, Molybdän und Wolfram gehören heute als Komponenten bestimmter Stähle zu den hochgeschätzten Werkstoffen. Er erkennt als eigene chemische Stoffe die Fluß(spat)säure und die Kieselerde (Kieselsäure), den Graphit als Kohlenstoff, die

¹⁾ Irrtümlich wird PRIESTLEY's Entdeckung öfters als gleichzeitig mit SCHEELE's Entdeckung angeführt; die Drucklegung von SCHEELE's Hauptwerk „Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer“ (die 1775 abgeschlossen war) erfolgte erst 1777, und zwar verzögerte sie sich durch T. BERGMAN's Vorwort.

Borsäure im Borax, und lehrt die Bereitung des Phosphors aus Knochen (oder phosphorsaurem Kalk).

Obgleich SCHEELE kein theoretisierender Naturforscher war, so hat er doch durch seine Beobachtungen wertvolles Material für die spätere theoretische Chemie beigesteuert. So hat er die Adsorption der Gase durch Holzkohle beobachtet (1773), damit lenkte er die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf die Wirkung der festen Oberfläche — heute genügt nur der Hinweis auf die aktive Kohle, die Kontaktkatalyse usw., um sofort sich die große theoretische und technische Bedeutung dieser Oberflächenchemie zu vergegenwärtigen. Er hat erstmalig die Esterbildung aus Alkohol und organischen Säuren durch „wenig“ Mineralsäure entdeckt (1781—82), sowie rückwärts die „Verseifung“ der Ester durch Alkalien: liegt hier nicht ein historisches Beispiel für die katalytische Wirkung der Wasserstoff- (bzw. Hydroxyl-) Ionen vor, wenngleich der Begriff „Katalyse“ erst durch BERZELIUS (1835) und die Theorie der elektrolitischen Dissoziation durch ARRHENIUS (1887) geschaffen werden mußten? Er erkannte auch die wichtige Tatsache, daß neben der Salpetersäure es noch eine niedrigere Stufe, die Salpetrigsäure gibt, ebenso wie neben dem Arsenik (Arsenigsäure) noch eine Arsensäure existiert; in gleichem Sinne bilden auch Metalle (Eisen und Kupfer) verschiedene „Phlogistierungsgrade“ — LAVOISIER hat nachher diese Tatsachen in sein System als verschiedene Oxydationsstufen eingebaut. Dann hat SCHEELE beobachtet, daß violette Strahlen die stärkste Schwärzung des Chlorsilbers hervorrufen (1777) — wie gewaltig hat sich doch inzwischen diese photochemische Beobachtung ausgeweitet. Daß der Essig vor dem Verderben (durch Essigkeime) geschützt wird, wenn man ihn im geschlossenen Gefäß aufkocht, stellte ebenfalls SCHEELE fest — etwa ein Jahrhundert später (1868) war es PASTEUR, der die Ursache dieses „Verderbens“ in spezifischen Bakterien erkannte und seine als „Pasteurisieren“ bekannte Methode zum Haltbarmachen vorschlug, wobei Erhitzen und Luftabschluß auch hier die Grundlagen sind, — sollte man nicht von einem „SCHEELE-PASTEUR-Verfahren“ sprechen?

Überblicken wir nochmals die in aller Kürze aufgeführten Forschungen SCHEELE's, so dürfen wir ohne Bedenken aussagen, daß die Zahl, Originalität und Bedeutung derselben ausreichend wären, um viele Chemiker zu Mitschöpfern zu machen und mit dauerndem Entdeckerruhm zu versehen — in Wirklichkeit hat er sie ganz allein vollbracht, und zwar in dem kurzen Zeitraum von etwa 16 Jahren

und gleichsam nebenher, in den freien Stunden, die ihm sein Beruf als Laborant oder Apotheker übrig ließ. Schrieb er doch selbst von seiner Stellung in Uppsala: „Ich kann nur alle acht Tage experimentieren, die übrige Zeit muß ich in der Apotheke aushalten“. Und wie dürftig die Arbeitsverhältnisse in Köping, in eigener Apotheke waren, erhellt aus der Tatsache, daß das dortige „Forschungslaboratorium“ aus einer im Hofe gelegenen Holzscheune bestand, deren eine Hälfte zum Abstellen von Ackergerät diente. Wenn irgendwann das alte Wort Anwendung findet, so hier am eindrucksvollsten: „Es kommt nicht so sehr auf den Käfig, sondern auf den Vogel an, der drinnen sitzt“. Bleiben wir bei dem Bilde und fragen uns: Darf auch der feurigste Vogel andauernd in den kalten nordischen Wintern und kurzen Tagen, ohne Rücksichtnahme auf seine Gesundheit und seinen Energievorrat, Raubbau an seinen Kräften vornehmen? Gilt der I. Hauptsatz der Energielehre von J. R. MEYER nicht auch für die Arbeit eines großen Forschers? Naturnotwendig erfolgte auch bei SCHEELE der vorzeitige Zusammenbruch im Alter von 43 Jahren. Sein Leben und chemisches Schöpfungstalent zeigen wie im Schulbeispiel, daß ein außerordentlicher Mann auch in einer ausgesprochen praktischen und abhängigen Stellung eine freie Forschung entfalten und ein Bahnbrecher in der reinen Wissenschaft werden kann, ihm waren Forschung und Wissenschaft Selbstzweck, sie wurden aber Vorbedingung und Ausgangspunkt für neue Erkenntnisse und praktische Anwendungen zum Wohle kommender Generationen.

PAUL WALDEN.

Anmerkung: Einen vortrefflichen Einblick in die chemische schöpferische Tätigkeit SCHEELE's vermitteln die Bücher: 1. A. E. NORDENSKIÖLD: CARL WILHELM SCHEELE, Briefe und Aufzeichnungen, 1892; sowie 2. O. ZEKERT: CARL WILHELM SCHEELE. Sein Leben und seine Werke. 1.—7. Teil. 1931—1934; 3. O. ZEKERT: CARL WILHELM SCHEELE. Gedenkschrift zum 150. Todestage. 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1942.

Diffusion hochkonzentrierter Salzlösung am Beispiel von Kaliumfluorid in Wasser

VON OLE LAMM

Mit 4 Abbildungen im Text

1. Allgemeines

Die Mehrzahl der bisher von verschiedener Seite und zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Diffusionsmessungen am System Salz und Wasser betrifft ein mittleres Konzentrationsgebiet, während die Untersuchung sowohl der sehr niedrigen als auch der höchsten erreichbaren Konzentrationen ein experimentell weniger bearbeitetes Feld geblieben ist. In der Richtung nach niedrigen Salzkonzentrationen, denen theoretisch besonderes Interesse zukommt¹⁾, treten Schwierigkeiten experimenteller Art auf²⁾. Im Gebiet der höchsten Konzentrationen andererseits sind die theoretischen Schwierigkeiten so groß, daß eine auch nur größenordnungsmäßige Aussage über den Wert des Diffusionskoeffizienten unsicher ist. Es ist unter anderem zu bedenken, daß die Lösung weit weniger Wasser enthalten kann, als der normalen Solvation der Ionen entspricht. Gerade deshalb kommt Messungen in diesem Gebiet einiges Interesse zu. Beim Kaliumfluorid, dem hier gewählten Beispiel eines hochlöslichen Salzes, entspricht die Löslichkeit bei 18° etwa 3,5 Mol Wasser pro Mol Salz. Beim Lösungsvorgang wird Wärme aufgenommen; an der Luft trocknet die Lösung ein.

Ein spezielles Gebiet ist das der sehr löslichen Säuren und Alkalien, von denen insbesondere der konzentrierten Schwefelsäure Interesse zukommt. Diesbezügliche Aufgaben konnten noch nicht bearbeitet

¹⁾ L. ONSAGER u. R. M. FUOSS, J. physic. Chem. **36** (1932), 2689. — H. Ulich im Hand- und Jahrb. der chem. Phys. **6**, II B, S. II, 217 (1933). — G. KORTÜM, „Elektrolytlösungen“, S. 193 [Phys. u. Chem. in Einzeldarstellungen, Bd. V], Leipzig 1941.

²⁾ Vgl. B. W. CLACK, Proc. physical Soc., London **36** (1924), 313. — G. S. HARTLEY u. D. F. RUNNICKES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **168** (1938), 401. — O. LAMM, Svensk Kem. Tidskr. **51** (1939), 139.

werden. Das apparative Problem scheint aber durch die Konstruktion von nur aus Glas bestehenden Diffusionszellen mit Schichtung durch Glasfiltermembran¹⁾, ohne Hähne in Kontakt mit den diffundierenden Flüssigkeiten, gelöst zu sein.

Ebenso wie das Gebiet der Zähigkeit flüssiger binärer (oder höherer) Mischungen sehr umfangreich und, besonders was Mischungen organischer Substanzen betrifft, auch viel bearbeitet worden ist, so bietet die Diffusionsmessung an solchen Systemen ein sehr großes Feld experimenteller Forschung. Das experimentelle Verfahren ist bei Diffusionsmessungen schwieriger und bei weitem zeitraubender als beim Messen der Zähigkeit. Die Untersuchung der Diffusion organischer binärer Mischungen wurde speziell von LEMONDE²⁾ in Angriff genommen. Die von LEMONDE benutzte Meßeinrichtung war von THOVERT³⁾ ausgearbeitet. Diese sowie die vom Verfasser ausgearbeitete optisch-photographische Diffusionsmethode⁴⁾, die unten kurz beschrieben wird, fußt auf dem refraktometrischen Prinzip mit „gekrümmten Lichtstrahlen“, die von WIENER⁵⁾ in die Diffusionsmeßtechnik eingeführt wurde.

Die recht empfindlichen refraktometrischen Verfahren gestatten in der Regel, die Differenz der Konzentrationen der gegeneinander diffundierenden Flüssigkeiten niedrig zu halten. Der gemessene Diffusionskoeffizient charakterisiert deshalb die Mischung in einer Konzentration, die dem arithmetischen Mittel der Konzentrationen der Ausgangslösungen gleichkommt. Es handelt sich demgemäß um „differentielle Messungen“, die zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten geeignet sind.

2. Methodisches

Bei der Diffusionsmessung werden die beiden Lösungen der Konzentrationen c_0 und c_1 übereinander in einem Gefäße mit vertikalen Wänden geschichtet. Zur Zeit $t = 0$ wird die in der Höhe $x = 0$ gelegene Grenzfläche zwischen den Lösungen als scharf angenommen,

¹⁾ O. LAMM, Kolloid-Z. 98 (1942), 45.

²⁾ H. LEMONDE, Dissertation, Paris 1937; dort weitere Literatur.

³⁾ J. THOVERT, Ann. Chim. et Phys. [7] 26 (1902), 366; Ann. de Phys. [9] 2 (1914), 369.

⁴⁾ O. LAMM, Dissertation, Uppsala 1937. (Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. IV, 10, No. 6). O. LAMM in „Die Methoden der Fermentforschung“, Hrag. E. BAMANN und K. MYRBÄCK, Leipzig 1941. — O. Lamm in „Die Ultrazentrifuge“ von T. SVEDBERG und K. O. PEDERSEN. Dresden u. Leipzig 1940.

⁵⁾ O. WIENER, Wied. Ann. N. F. 49 (1893), 105.

was experimentell durch die Schichtungsanordnung genügend genau zu realisieren ist. Es gilt das FICK'sche Gesetz im eindimensionalen Spezialfalle

$$dS = -Dq \frac{\partial c}{\partial x} dt,$$

wo D den Diffusionskoeffizienten, q die Querschnittsfläche des Gefäßes, $\frac{\partial c}{\partial x}$ den Gradienten der Konzentration nach der Höhe x und dS die Substanzmenge bedeutet, die während der Zeit dt durch die Fläche q diffundiert. Die Gleichung führt bekanntlich zu der Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Bei kleiner Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_0$ stehen im allgemeinen Konzentration c und Brechungsindex n in linearer Beziehung zueinander, so daß

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

Die bekannte Lösung dieser Gleichung [WIENER¹)]

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n_1 - n_0}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1)$$

gibt den Brechungsindexgradienten in Abhängigkeit von der Brechungsindexdifferenz $n_1 - n_0$ der beiden Ausgangslösungen, vorausgesetzt, daß ein „früher“ Zeitpunkt t betrachtet wird, in dem meßbare Konzentrationsänderungen weder die obere Fläche noch den Boden des Diffusionsgefäßes erreicht haben. Zur Bestimmung von D hat man zusammengehörige Werte von x und $\frac{\partial n}{\partial x}$ zu messen.

Das Verständnis des WIENER'schen Meßprinzips setzt weiter einige Kenntnis über die Krümmung der Lichtstrahlen beim Passieren des Lichtes durch die Diffusionsschicht voraus. Wir betrachten als einfachsten Fall ein parallelepipedisches Gefäß; zwei lichtdurchlässige, gegenüberstehende Wände gestatten, ein horizontales Lichtbündel durch das Gefäß zu schicken. Beim Passieren der optisch inhomogenen Flüssigkeitsschicht sind die Bahnen der Lichtstrahlen nicht mehr geradlinig; der Lichtstrahl wird in der Richtung gegen höheren Brechungsindex hin gekrümmt. Nach dem Passieren der Schicht resultiert ein Ablenkungswinkel ϑ der Größe

$$\vartheta = a \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Dabei ist a der Lichtweg durch die Schicht.

¹) O. WIENER, Wied. Ann. N. F. 49 (1893), 105.

Um den Ablenkungswinkel ϑ (und damit $\frac{\partial n}{\partial x}$) zu bestimmen, gibt es verschiedene Verfahren. Betreffs der WIENER'schen und der THOVERT'schen Methode muß auf die Originalabhandlungen hingewiesen werden. Die sogenannte Skalenmethode [LAMM¹)] wurde zu dem Zwecke ausgearbeitet, die Brechungsindexgradienten über der ganzen Höhe des Meßgefäßes zu jedem Zeitpunkte möglichst genau registrieren zu können. Um dies zu bewirken, wird auf der einen Seite des parallelepipedischen Gefäßes eine durchsichtige, beleuchtete Skala aufgestellt, und diese durch die Schicht mit einer auf der anderen Seite aufgestellten Kamera photographiert. Der Abstand der Skala von der Schicht ist etwa von der Größe 2—25 cm (bei Diffusionsstudien im allgemeinen etwa 20 cm), je nach der Größe der zu messenden optischen Inhomogenität. Die Brennweite der Kamera ist groß (etwa 1 m); die photographische Abbildung geschieht etwa in natürlicher Größe. Der Brechungsindexgradient verursacht Linienverschiebungen auf der Platte, die wir mit Z bezeichnen. Die Grundgleichung der Methode ist

$$Z = G a b \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (2)$$

G ist der photographische Vergrößerungsfaktor, b der optische Abstand der Skala von der Mitte der Schicht, d. i. die Summe der Quotienten aus den geometrischen Abständen und den entsprechenden Brechungsindizes. Z wird durch Ausmessen der Platte im Komparator bestimmt. Weiter muß der Projektionsfaktor

$$F = \frac{l - b}{G \cdot l} \quad (3)$$

bekannt sein, mit dem die Abstände z auf der Platte auf Abstände x in der Schicht umgerechnet werden. Dem Abstand z zweier Linien auf dem Photogramm entspricht also eine Höhendifferenz $x = F z$ in der Schicht. l ist der optische Abstand der Skala von der Eintrittspupille des photographischen Objektives.

Das Ausmessen (Komparieren) erstens einer Hauptaufnahme, zweitens einer Vergleichsaufnahme, die mit konstantem Brechungsindex im Gefäße erhalten worden ist, gibt die Verschiebungen Z , indem man für jede Linie die Differenz der beiden Ablesungen im

¹) O. LAMM, Dissertation, Uppsala 1937. (Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. IV, 10, No. 6). O. LAMM in „Die Methoden der Fermentforschung“ Hrag. E. BAMANN u. K. MYRBÄCK, Leipzig 1941. — O. LAMM in „Die Ultrazentrifuge“ von T. SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN. Dresden u. Leipzig 1940.

Komparator nimmt. Diese Differenzen werden als Ordinaten über die Komparierungswerte der Hauptaufnahme als Abszisse in einem Diagramme aufgetragen. Es resultiert die Funktion $Z = f(z)$, die gemäß (2) und (3) der Funktion $\frac{\partial n}{\partial x} = f(x)$ praktisch gleichwertig ist.

Auf Grundlage der Gleichung (1) kann daraus D berechnet werden. Gemäß (1) ist $f(x)$ bei idealer Diffusion einer einheitlichen Substanz die bekannte GAUSS'sche Fehlerkurve; die Berechnung von D kann in sehr verschiedener Weise erfolgen. Im allgemeinen wird nach der einfachen Gleichung

$$Dt = \frac{x^2}{2} = \frac{F^2 z^2}{2}$$

gerechnet, wo x die halbe Breite der Fehlerkurve zwischen den Inflexionspunkten ist. Die Lage der Inflexionspunkte im Diagramm wird dabei durch den Umstand festgelegt, daß ihre Ordinate gleich der mit \sqrt{e} dividierten Maximalordinate der Fehlerkurve ist.

Gelegentlich wurde in dieser Arbeit für die Berechnung von D auch die sogenannte Normalanalyse herangezogen, betreffs welcher auf die Originalliteratur [LAMM¹⁾] hingewiesen werden mag. Die Normalanalyse gestattet zugleich, den Anschluß der experimentellen Kurve an die Form der GAUSS'schen Fehlerkurve zu prüfen. Ein spezielles Anwendungsgebiet dieser Berechnungsmethode liegt beim Studium der mehr als zwei Komponenten enthaltenden Systeme vor, bei dem der Berechnung nicht mehr die einfache Gleichung (1) zugrunde gelegt werden darf.

Die Möglichkeit, die Kurvenform durch Normalanalyse zu charakterisieren, ist ein wichtiger Vorteil, der jedoch die Bestimmung des Gradienten $\partial n/\partial x$ über die ganze Höhe x im Gefäße voraussetzt. Da die Komparierung des Skalenphotogrammes recht zeitraubend ist, dürfte ein vereinfachtes Meßverfahren von Wert sein, das aber nur bei Serienmessungen für ideale Diffusion anzuwenden wäre, bei denen die Kontrolle der Kurvenform nicht bei jedem Versuche ausgeführt zu werden braucht. Ein solches neues Verfahren wird deshalb hier angegeben.

¹⁾ O. LAMM, Dissertation, Uppsala 1937. (Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. IV, 10, No. 6). O. LAMM in „Die Methoden der Fermentforschung“, Hrg. E. BAMANN u. K. MYRBÄCK, Leipzig 1941. — O. LAMM in „Die Ultrazentrifuge“ von T. SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN. Dresden u. Leipzig 1940.

Auf zwei zu den Zeiten t_1 und t_2 aufgenommenen Skalenphotogrammen werden im Komparator zwei Paare von Linien aufgesucht, die einander gegenüberliegen, also dieselbe Verschiebung aufweisen, entsprechend den Schnittpunkten der beiden den genannten Zeiten entsprechenden Kurven $\frac{\partial n}{\partial z} = f(z)$. Der im Komparator gemessene

Abstand $2z$ dieser Linienpaare entspricht der doppelten x -Koordinate eines solchen Schnittpunktes. Eine einfache Berechnung an Hand von Gleichung (1) ergibt für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{F^2 z^2}{2 \ln t_2 / t_1} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right).$$

Da die photographische Platte zwischen den Zeitpunkten t_1 und t_2 nicht von ihrem Platze gerückt werden darf, und um die erforderliche Symmetrie beim Aufsuchen der Linienpaare im Komparator zu gewährleisten, wurde die in Abb. 1 gezeichnete Anordnung gewählt. Der Halter der vertikalen Originalskala wurde mit zwei vertikalen Klappschirmen versehen, von denen der linke (Spalt) nur die Mittelpartie aller Linien, der rechte (gespannter Draht) nur die Außenteile derselben zu photographieren gestattet. Zur Zeit t_1 wird der linke Schirm vorgesetzt, zur Zeit t_2 der rechte, während die Anordnung im übrigen (photographische Platte usw.) in unveränderter Lage gehalten wird. — Die einfachere Anordnung, einmal die linke Hälfte aller Linien zu photographieren, dann die rechte Hälfte, erwies sich wegen der mangelnden Symmetrie beim Ablesen im Komparator als ungenügend. — Dieses vereinfachte Meßverfahren wird hier lediglich angegeben, weil sich das Bedürfnis danach bei Arbeiten dieser Art fühlbar machte, während tatsächlich bei den mitgeteilten Messungen das umständlichere Verfahren der Komparierung der ganzen Skala durchgeführt wurde.

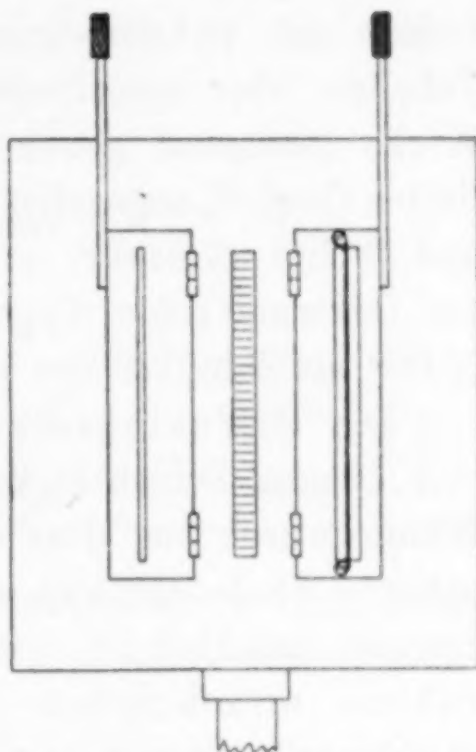


Abb. 1. Halter der Originalskala bei vereinfachtem Meßverfahren, auf optischer Bank angebracht. Die Glaskala ist auf der Hinterseite einer Messingplatte angebracht; die Platte hat eine entsprechende vertikale Aussparung, um beim Photographieren Licht durchzulassen. Der Spaltschirm (links) und der mit Draht versehene Schirm (rechts) können nacheinander durch Drehung genau in die Lage der Skala gebracht werden

3. Versuche

Das Ausgangsmaterial war Schering-Kahlbaums Kaliumfluoratum, $\text{KF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, „Für wissenschaftliche Zwecke“. Die Lösungen des Salzes wurden in paraffinierten Glasflaschen aufbewahrt; chemische Einwirkung auf die Glasplatten der Diffusionsküvetten konnte nicht beobachtet werden. — Die Konzentrationsbestimmung konnte mit pyknometrischen Dichtemessungen und mit Hilfe der Tabellen über spezifische Gewichte im LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Werke genügend genau ausgeführt werden. Die Konzentrationen sind in Gew.-% angegeben; der Zusammenhang zwischen Konzentration und Dichte ist linear. — Die Zähigkeiten wurden im Viskosimeter des OSTWALD'schen Typus bestimmt. Die Versuchstemperatur war $20,00^\circ$, als Zähigkeit des Wassers wurde $1,0046 \cdot 10^{-2}$ cgs. angenommen.

Die Diffusionsmessungen wurden in einer Schieberküvette von 16 mm Schichtdicke in der Lichtrichtung vorgenommen, die Wände waren aus Glas und Ebonit, der Schieber aus Ebonit. Der optische Skalenabstand war 23,5 cm, entsprechend einem quadrierten Projektionsfaktor $F^2 = 0,5705$, ($G > 1$). Die zur Berechnung dieses Faktors erforderlichen Apparatdimensionen wurden mit einem Stangenmikrometer gemessen.

Meßergebnisse. Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung der gegeneinander diffundierenden Lösungen und ihren Mittelwert, die

Tabelle 1
Zähigkeitsmessungen. Kaliumfluorid $20,00^\circ$

Konzentration d. Lösungen (Gewichts-%)			Dichte der konzentrier- teren Lösung	Zähigkeit der konzentrierteren Lösung, gemessen (c. g. s.)	Zähigkeit bei der mittleren Kon- zentration, gra- phisch interpo- liert (c. g. s.)
		Mittel- wert			
34,3	33,2	33,8	1,3054	0,0274	0,0267
41,1	39,8	40,5	1,3815	0,0371	0,0362
44,4	43,0	43,7	1,4195	0,0431	0,0417
46,4	45,3	45,9	1,4379	0,0483	0,0470
47,7	47,0	47,4	1,4564	0,0524	0,0513
48,3	46,7	47,5	1,4639	0,0543	0,0516

Dichten der konzentrierteren Lösungen sowie deren absolute Zähigkeiten. Aus Tabelle 2 sind die zu den angegebenen mittleren Konzentrationen gehörigen Diffusionskoeffizienten an verschiedenen Zeitpunkten sowie deren Mittelwerte zu ersehen. Die letzte Spalte enthält das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten und der graphisch berechneten Zähigkeit der für jeden Versuch obwaltenden mittleren Konzentration.

Tabelle 2
Diffusionsmessungen. Kaliumfluorid 20,00°

Mittlere Konzentration (Gewichts-%)	Diffusionszeit (Sekunden) und Diffusionskoeffizient. 10 ⁵ (cm ² /Sek.)			Mittel- wert	Produkt · 10 ⁷ aus Diffusionskoeffizient und mittlerer Zähig- keit (c. g. s.)
33,8	4560	6480	8160	1,58	4,22
	1,61	1,59	1,54		
40,5	4500	6840		1,42	5,14
	1,42	1,42			
43,7	3300	4800	7800	1,33	5,55
	1,33	1,31	1,34		
45,9	3660	6000	8460	1,10	5,17
	1,12	1,08	1,09		
47,4	2400	5040		1,04	5,34
	1,01	1,06			
47,5	2820	4800	6600	1,00	5,16
	1,04	0,96	1,00		

Der Zusammenhang zwischen der prozentualen Zusammen-
setzung und dem Diffusionskoeffizienten einerseits, dem Produkt
aus Diffusionskoeffizienten
und Zähigkeitsprodukt an-
dererseits ist aus den Abb. 2
und 3 zu ersehen. Zum Ver-
gleich ist in Abb. 4 die Kon-
zentrationenabhängigkeit der
Zähigkeit aufgezeichnet. Die
Abweichungen von einer
glatten Kurve in Abb. 2 und 3
liegen innerhalb der Meß-
fehler. Die Normalanalyse
der Diffusionskurven an
einigen Beispielen gab eine
„Übernormalität“ von etwa
3%, das heißt die maximale
Ordinate, in Normalkoordi-
naten, war etwa 2,05 anstatt
 $\frac{5}{\sqrt{2\pi}} = 1,995$. Diese Diskre-
panz kann von Versuchs-
fehlern herrühren, da die Kurven nicht so genau erhalten werden
konnten wie beim Messen in verdünnter Lösung.

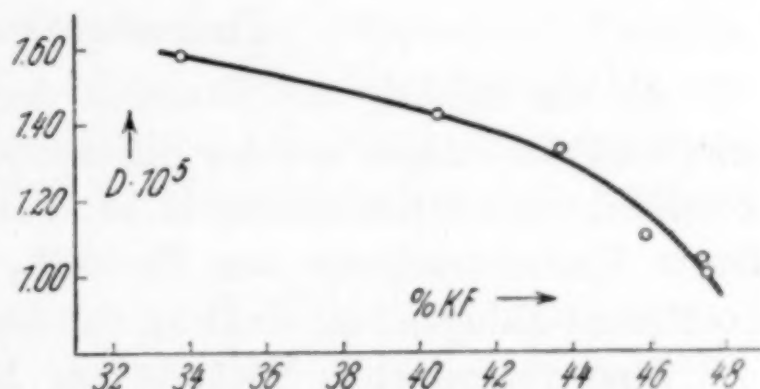


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit des
Diffusionskoeffizienten, von Kalium-
fluoridlösungen

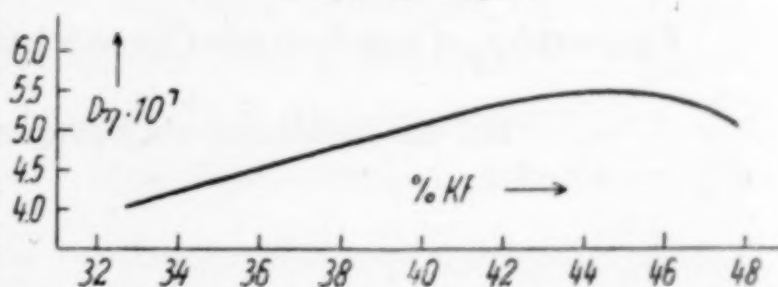


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit des
Produktes aus Diffusionskoeffizienten
und Zähigkeit von Kaliumfluoridlösungen
nach der ausgeglichenen Kurve der Abb. 2
gezeichnet

Der Diffusionskoeffizient fällt mit wachsender Konzentration, besonders rasch bei den höchsten erreichbaren Werten. Das Diffu-

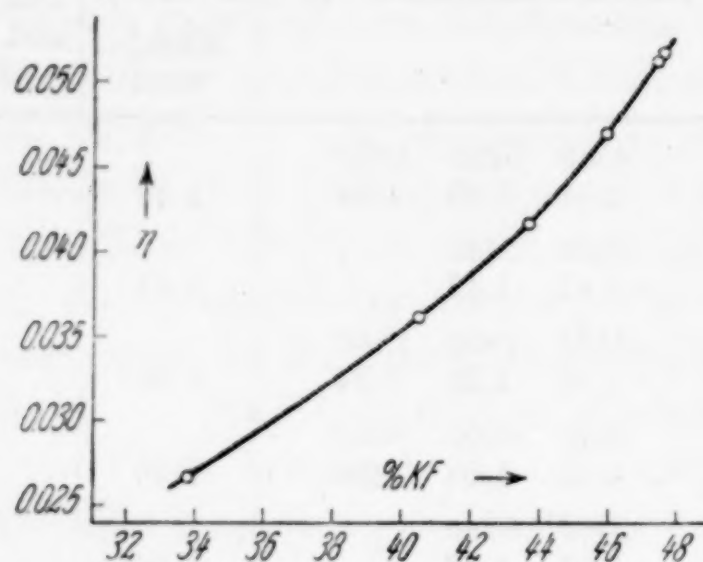


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeit von Kaliumfluoridlösungen

sionskoeffizient-Zähigkeitsprodukt zeigt einen fast linearen Anstieg, um bei den höchsten Konzentrationen ein wenig zu fallen.

Zusammenfassung

Als ein Beitrag zur Kenntnis der Verhältnisse in sehr konzentrierten Salzlösungen wurden differentielle Messungen des Diffusionskoeffizienten an Kaliumfluorid in Wasser bei den höchsten erreichbaren Konzentrationen von 34—48% ausgeführt. Das Diffusionskoeffizient-Zähigkeitsprodukt ist von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ c.g.s.

Eine vereinfachte Methode zur Messung von Diffusionskoeffizienten bei idealer Diffusion mit Hilfe der photographisch-refraktometrischen Einrichtung mit Skala wurde beschrieben.

Uppsala, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

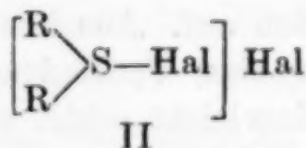
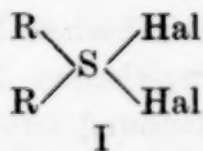
Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1942.

Zur Konstitution der Verbindungen vom Typus R_2SX_2 , R_2SeX_2 und R_2TeX_2

Von K. A. JENSEN

Mit 1 Abbildung

Der Erfolg der Oktetttheorie auf dem Gebiete der Stereochemie des Schwefels — die Erklärung der Konstitution der optisch-aktiven Sulfoxyde und Sulfinsäureester usw.¹⁾ — macht es verständlich, daß man oft diese Theorie als allgemeingültig für den Schwefel angesehen hat. Jedoch erscheint dies nicht ganz unbedenklich, da die äußerste Elektronenschale des Schwefels eine *M*-Schale ist und eine Überschreitung des Oktetts deshalb nicht prinzipiell ausgeschlossen ist. Wenn mehrere Forscher²⁾ die „klassischen“ Formeln der Dialkylsulfiddihalogenide (I) durch eine Oktettformel (II) ersetzen, kann dies nicht als theoretisch wohlbegründet angesehen werden. Nach ihren Eigenschaften (niedrige Schmelzpunkte, Löslich-



keit in organischen Lösungsmitteln) ähneln diese Verbindungen mehr unpolaren Verbindungen als Salzen. Die Formel (II) wird jedoch durch eine Arbeit von BENNET und STATHAM³⁾ gestützt, nach welcher die zwei Formen des Dithiohydrochinon-dimethyläther-tetrabromids⁴⁾ in genetischen Zusammenhang mit den zwei isomeren Dioxyden des Dithiohydrochinon-dimethyläthers gebracht werden konnten. Da

¹⁾ Vgl. K. ZIEGLER, Stereochemie der Sauerstoff-Schwefelgruppe in „Stereochemie, herausgegeben von K. FREUDENBERG“ (Leipzig u. Wien, 1933).

²⁾ Vgl. z. B. K. ZIEGLER, Stereochemie der Sauerstoff-Schwefelgruppe in „Stereochemie, herausgegeben von K. FREUDENBERG“ (Leipzig u. Wien, 1933); O. K. EDWARDS, W. R. GAYTHWAITE, J. KENYON u. H. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1928, 2293; T. M. LOWRY, R. R. GOLDSTEIN u. F. L. GILBERT, J. chem. Soc. [London] 1928, 307; P. SPINOGLIO, Gazz. chim. ital. 67 (1937), 264, 318.

³⁾ G. M. BENNETT u. F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] 1931, 1690.

⁴⁾ TH. ZINCKE u. W. FROHNEBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909), 2721.

letztere unzweifelhaft diastereomer sind, folgt deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Formen des Tetrabromids auch diastereomer sind. Nach der klassischen Formel des Tetrabromids ist das Auftreten von zwei Formen nur durch Dimorphie zu erklären.

Eine klare Entscheidung dieses Problems sollte durch Dipolmessungen möglich sein. Nach Formel (I) sollten diese Verbindungen nur kleine, nach Formel (II) dagegen sehr große Dipolmomente besitzen. Für die Praxis besteht allerdings die Schwierigkeit, daß die Dialkylsulfiddihalogenide durchweg zu unbeständig sind, um eine Dipolmessung an ihnen vorzunehmen. Es wurde jedoch in dem Dibenzylsulfiddijodid $(C_6H_5CH_2)_2SJ_2$ eine geeignete Verbindung gefunden.

Die Molekularpolarisation dieser Verbindung nimmt bei Verdünnung und bei Erwärmung der benzolischen Lösung etwas ab. Dies beruht darauf, daß die Verbindung teilweise zu Dibenzylsulfid und Jod dissoziiert (konzentriertere Lösungen geben bei Erwärmung Joddampf ab). Der Dissoziationsgrad wurde kryoskopisch bestimmt. Da die Molekularpolarisation von Dibenzylsulfid und Jod bekannt sind, konnte die wahre Molekularpolarisation des Dibenzylsulfiddijodids unter Voraussetzung der Gültigkeit der Mischungsregel berechnet werden. In dieser Weise berechnet sich das Dipolmoment zu 4,4 D.

Außer der Dissoziation tritt in konzentrierteren Lösungen noch eine weitere Komplikation auf. Aus konzentrierten, benzolischen Lösungen des Dijodids kristallisiert eine Verbindung mit der empirischen Zusammensetzung $(C_7H_7)_2SJ_3$; besonders leicht erhält man diese Verbindung aus Eisessiglösungen. Da die Verbindung nicht paramagnetisch ist, ist diese Formel zu verdoppeln. Ungewiß bleibt jedoch, ob die Verbindung eine Molekülverbindung aus dem Dijodid und einem Tetrajodid, d. h. einem Jodidtrijodid, oder aus 2 Molekülen Dijodid mit 1 Molekül Jod ist. Mit dem Vorhandensein einer solchen Verbindung muß in den konzentrierten Lösungen gerechnet werden; ihre Konzentration kann jedoch nur gering sein, da sie nur äußerst wenig löslich ist. Diese Komplikation dürfte deshalb ohne wesentliche Bedeutung sein. Das für das Dijodid berechnete Dipolmoment ist demnach der Größenordnung nach sicher korrekt. Das höhere Jodid dürfte ein etwas größeres Dipolmoment besitzen; denn die in der oben beschriebenen Weise berechneten Molekularpolarisationen nehmen mit der Konzentration etwas zu.

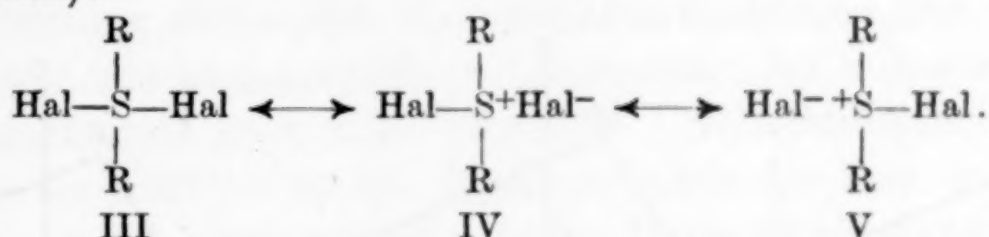
Das Dipolmoment des Dibenzylsulfiddijodids ist somit recht groß; es ist aber auf der anderen Seite so klein, daß die Möglichkeit der Formulierung dieser Verbindung nach (II) als völlig ausgeschlossen gelten darf. Nach dieser sollte das Dipolmoment von der Größenordnung 10 D sein. Eine orientierende Messung an dem bereits sehr

unbeständigen, entsprechenden Bromid ergab, daß dieses sich prinzipiell ebenso verhält.

Da entsprechende Selen- und Tellurverbindungen wesentlich beständiger sind und nicht nachweisbar dissoziieren, wurden ferner folgende Verbindungen untersucht, wobei nachstehende μ -Werte ermittelt wurden¹⁾:

	μ		μ
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$	3,21 D	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$. . .	2,98 D
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$	3,40 D	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$. . .	3,21 D

Auch in diesen Fällen wurden also Dipolmomente gefunden, die so klein sind, daß die Formulierung der Verbindungen als „Oniumverbindungen“ ausgeschlossen ist. Auf der anderen Seite sind die Dipolmomente wesentlich größer als das Dipolmoment des Methylenchlorids [1,59²⁾], woraus geschlossen werden kann, daß die Bindungen S-Halogen, Se-Halogen und Te-Halogen in höherem Grade heteropolaren Charakter haben als die Bindung C-Halogen. Dies kann in üblicher Weise durch Resonanzformeln ausgedrückt werden (vgl. weiter unten):



Eine ähnliche Konstitution haben auch die Verbindungen vom Typus RJCl_2 , deren Dipolmomente etwa 3 D betragen³⁾ sowie die Verbindungen R_3PX_2 , R_3AsX_2 , R_3SbX_2 und R_3BiX_2 (vgl. die nachfolgende Abhandlung).

Bezüglich des sterischen Baus dieser Verbindungen lassen sich aus den Dipolmomenten der Tetrahalogenide einige Schlußfolgerungen ziehen. SeCl_4 ist außerordentlich schwer löslich in dipolfreien Lösungsmitteln, so daß es nicht gelang, an dieser Verbindung eine Messung durchzuführen. Für TeCl_4 wurde das Dipolmoment bei 25° zu 2,57 gefunden. Aus dieser Messung geht hervor, daß diese Tetrahalogenide im Gegensatz zu den Tetrahalogeniden der Kohlen-

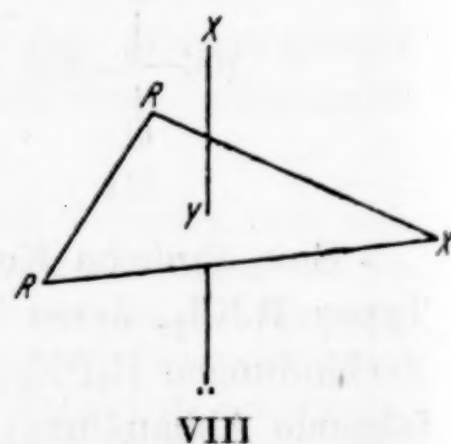
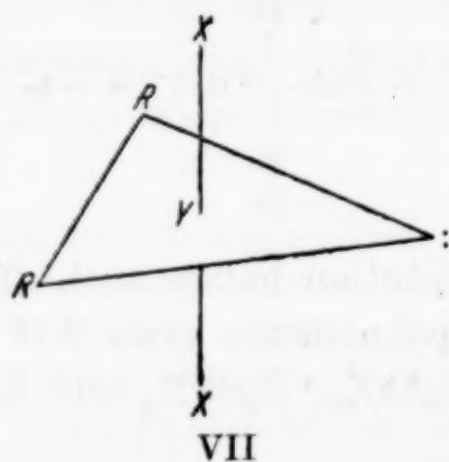
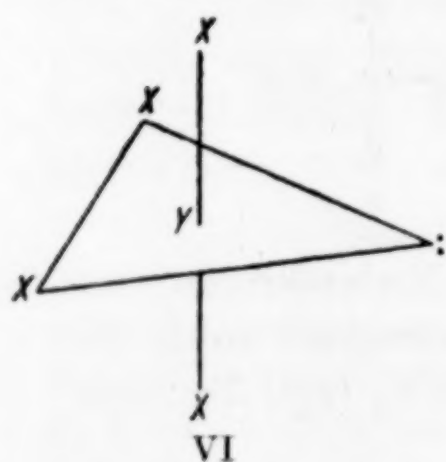
¹⁾ Nach der Inangriffnahme dieser Untersuchung ist das Dipolmoment des Diphenylselenidichlorids (und ebenfalls des Tellurtetrachlorids) auch von C. P. SMYTH, A. J. GROSSMAN und S. R. GINSBURG [J. Amer. chem. Soc. 62 (1940), 192] bestimmt worden.

²⁾ R. SÄNGER, Physik. Z. 26 (1927), 556.

³⁾ E. N. GURJANOWA u. J. K. SYRKIN, Acta physicochim. URSS 11 (1939), 657.

stoffgruppe nicht regulär tetraedrisch gebaut sind. Dies steht mit einer Elektroneninterferenzuntersuchung von STEVENSON und SCHOMAKER¹⁾ in Einklang, nach der TeCl_4 unregelmäßig tetraedrisch gebaut ist.

In dem Sulfoniumion spielt bekanntlich das einsame Elektronenpaar die Rolle eines vierten Substituenten, so daß dieses Ion mit dem Ammoniumion verglichen werden kann. In Analogie dazu besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die Tetrahalogenide der sechsten Gruppe in sterischer Hinsicht in einem gewissen Zusammenhang mit den Pentahalogeniden der fünften Gruppe stehen, indem das einsame Elektronenpaar an Stelle des fünften Substituenten treten würde. Nun besitzen diese Pentahalogenide nach verschiedenen Untersuchungen (vgl. die nachfolgende Abhandlung) die Konfiguration einer trigonalen Doppelpyramide. Für die Tetrahalogenide der sechsten Gruppe würde sich so die sterische Formel VI und für die entsprechenden Dialkyldihalogenide die sterischen Formeln VII oder VIII ($X = \text{Halogen}$, $Y = \text{S, Se, Te}$) ergeben:



Eine Entscheidung zwischen den Formeln VII und VIII gestattet die Dipolmessung nicht. Da aber nach einer röntgenographischen Untersuchung von McCULLOUGH und HAMBURGER²⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$ der Formel VII entspricht, ist diese auch für die von uns untersuchte Schwefelverbindung wahrscheinlich. Für sie spricht auch, daß in ihr die Halogenatome gleichwertig sind. Nach dieser Formel heben die Momente der Bindungen XY einander auf, so daß das Dipolmoment allein durch die Momente der Y-R-Bindungen bestimmt ist. Da ferner nach unserer Annahme von Resonanz zwischen III, IV und V das Y-Atom stark positiv geladen ist, dürften die Momente der Y-R-Bindungen induktiv stark vergrößert werden.

¹⁾ D. P. STEVENSON u. V. SCHOMAKER, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1267.

²⁾ J. D. McCULLOUGH u. G. HAMBURGER, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941), 803.

Damit wird es verständlich, daß die Dipolmomente der Dihalogenide größer sind als die der einfachen Dialkylsulfide, -selenide und -telluride ($\mu = 1,1-1,5$). Von den drei oben angeführten Resonanzformeln (III—V) entsprechen die zwei letzten Zuständen gleicher Energie des Moleküls. Die erste Formel dürfte einem Zustand höherer Energie entsprechen; ob dieser an der Resonanz beteiligt ist, hängt davon ab, ob der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen kleiner als die mögliche Resonanzenergie ist. Nach Formel III hat man mit vier homöopolaren, unregelmäßig tetraedrischen Bindungen zu rechnen. Bindungen von diesem Typus sind bisher nicht theoretisch behandelt worden, wahrscheinlich sind aber bei ihrer Bildung nur p - und d - (oder f -) Eigenfunktionen beteiligt. Erst in Verbindungen, bei deren Bildung größere Energiemengen frei werden, dürften auch die s -Elektronen angeregt werden unter Bildung von tetraedrischen sp^3 -Bindungen (SO_4^{--} , SeO_4^{--}) oder oktaedrischen sp^3d^2 -Bindungen (TeO_6^{6-}).

Es scheint, als ob beim Übergang von den Schwefel- und Selenverbindungen zu den Tellurverbindungen eine sprunghafte Änderung stattfindet. Die Tellurverbindungen sind wesentlich beständiger und ausgesprochener homöopolar; der Schmelzpunkt des Selentetrachlorids liegt z. B. über 300° , Tellurtetrachlorid dagegen schmilzt bei 220° ¹⁾. In den Dipolmomenten der hier untersuchten Dihalogenide ist allerdings kein großer Unterschied vorhanden, aber es ist zu bedenken, daß die Bindungsmomente der Bindungen zu den Halogenatomen nach der angenommenen Formel einander aufheben und daß eine Vergrößerung des polaren Charakters dieser Bindungen sich deshalb nur indirekt durch die induktive Wirkung auf die anderen Bindungen bemerkbar machen kann. Ein ähnlicher Unterschied besteht in der fünften Gruppe des periodischen Systems zwischen den Verbindungen des Phosphors und Arsens einerseits und denen des Antimons und Wismuts andererseits (vgl. die beiden nachfolgenden Abhandlungen). Tellur, Antimon und Wismut haben nun im Gegensatz zu den niederen Isologen eine nur unvollständig besetzte innere Untergruppe, indem bei Tellur und Antimon das $4f$ - und beim Wismut das $5f$ -Niveau unbesetzt ist. Es ist deshalb nahelegend anzunehmen, daß die energetische Voraussetzung für die Beteiligung der Formel III an der Resonanz erst bei diesen Elementen erfüllt ist und daß die Bindungen bei dieser Formel $4f^25p^3$ -Bindungen sind. Bei den Schwefel- und Selenverbindungen sollten demnach nur

¹⁾ J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 3483, 3488.

die beiden Ionenstrukturen von Bedeutung sein. Bei diesen ist das Oktettprinzip erfüllt: die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Halogenatomen sind Atombindungen (kovalente Bindungen), bei denen die Elektronendichte nur ein Elektron pro Bindung beträgt. Die Resonanzformeln rechtfertigen also gewissermaßen auch die von SUGDEN¹⁾ auf Grundlage von Parachormessungen aufgestellte Hypothese von der Einelektronenbindung (singlet linkage).

Man könnte fragen, warum eine Verbindung vom Typus R_2SX_2 nicht verschiedenartig gebundene Halogenatome enthält, da eine solche Möglichkeit nach Erfahrungen aus der Komplexchemie oft verwirklicht wird, vgl. z. B. die Verbindung $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Hier ist aber die Annäherung des dritten Chloratoms an das Chromatom aus räumlichen Gründen ausgeschlossen. Anders ist es bei einer Verbindung der hypothetischen Formel $[R_2SX]X$; in dieser kann das Halogenatom sich an das Zentralatom annähern, so daß der Abstand $S^+ X^-$ gleich dem Abstand $S-X$ wird. Wenn dies der Fall ist, sind aber nach dem Resonanzprinzip die beiden Bindungen gleichwertig und es kann nicht mehr von verschiedenartig gebundenen Halogenatomen gesprochen werden.

Es fragt sich ferner, ob Verbindungen von diesem Typus auch dann eine Konstitution nach Formel (I) besitzen, wenn sie zwei verschiedene Säurereste enthalten. Es besteht sehr wohl die Möglichkeit, daß dann die Oniumformulierung die richtige ist, insbesondere wenn die Anionen sehr verschieden polarer Natur sind, wie es z. B. bei einem Chlor- und einem Nitration der Fall wäre. Es scheint aber, daß die Darstellung derartiger Verbindungen mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist; gewöhnlich findet Disproportionierung statt²⁾. Vom Tellur sind einige Verbindungen vom Typus $R_2Te(OH)Cl$ bekannt, die aber leicht in Anhydride, z. B. $ClR_2Te-O-TeR_2Cl$, übergehen. Für die Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2ClTe-O-TeCl(CH_3 \cdot C_6H_4)_2$ wurde das Dipolmoment 6,1 D gefunden. Das Dipolmoment ist zwar groß, erreicht aber bei weitem nicht den Wert, der für eine Oniumverbindung zu erwarten wäre (>10). Der Anstieg des Dipolmoments gegenüber der einfachen Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$ erklärt sich durch den Unterschied in den Polaritäten der $Te-O$ - und der $Te-Cl$ -Bindung. Das Sauerstoffatom ist demnach ebenso durch Atombindung gebunden wie das Chloratom.

¹⁾ S. SUGDEN, The Parachor and Valency, London 1930. — S. SUGDEN, J. chem. Soc. [London] 1927, 1176. — F. H. BURSTALL u. S. SUGDEN, J. chem. Soc. [London] 1930, 229.

²⁾ Vgl. K. LEDERER, Liebigs Ann. Chem. 391 (1912), 328.

Eine ganz andere Konstitution dürfte dagegen die Schwefelverbindung $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S(OH)Cl$ ¹⁾ besitzen, indem hier Wasserstoffbindung zwischen O und Cl vorliegt; vgl. die zweite der nachfolgenden Abhandlungen. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, sie gibt bereits bei niedriger Temperatur HCl ab und geht in das Sulfoxyd über. Entsprechende Selenverbindungen sind nicht bekannt; der Versuch, einige derartige Verbindungen darzustellen, blieb ergebnislos²⁾. Es scheinen also wiederum die Tellurverbindungen eine Sonderstellung einzunehmen. LOWRY u. Mitarbeiter³⁾ erteilen auf der Grundlage von Leitfähigkeitsmessungen den Verbindungen vom Typus $R_2Te(OH)X$ die Konstitution $[R_2Te \cdot OH]X$; wie jedoch früher⁴⁾ gezeigt wurde, sind ihre Ergebnisse nicht durch eine direkte Dissoziation, sondern durch eine schnell verlaufende Solvatisierung zu erklären.

Nach der hier angenommenen räumlichen Formel der Verbindungen vom Typus R_2YX_2 können sie nicht in stereoisomeren Modifikationen auftreten; dies sollte erst für Verbindungen vom Typus R_2YXZ möglich sein. Die oben erwähnten Ergebnisse von BENNETT und STATHAM, sowie die Untersuchungen von LOWRY und Mitarbeiter⁵⁾ über Mutarotation von Verbindungen vom Typus R_2TeX_2 (mit optisch-aktiven Säureresten) sind deshalb in anderer Weise zu erklären. Bei der von BENNETT u. STATHAM untersuchten Verbindung liegt vielleicht Dimorphie vor. Die Mutarotation rührt wahrscheinlich daher, daß das optische Drehungsvermögen der komplex gebundenen und der ionisierten Anionen verschieden ist⁶⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Dipolmessungen gewissermaßen eine Bestätigung der „klassischen“ Formel der Dialkylsulfididhalogenide und deren Selen- und Tellurisologen bilden, denn ein Valenzstrich bedeutet ja in den klassischen Formeln nur eine richtungsbestimmte Bindung, ohne daß etwas über deren

¹⁾ E. FROMM, Liebigs Ann. Chem. **396** (1913), 93.

²⁾ Z. B. wurde 1 g $(C_6H_5)_2SeCl_2$ in 11 cm³ siedendem Wasser gelöst, die Lösung wurde mit der mit 1 Cl äquivalenten Menge Ag_2O versetzt, umgeschüttelt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Dioxan umkristallisiert. Es wurde dabei wieder das reine Dichlorid erhalten.

³⁾ T. M. LOWRY, R. R. GOLDSTEIN u. F. L. GILBERT, J. chem. Soc. [London] **1928**, 319.

⁴⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 277.

⁵⁾ T. M. LOWRY u. F. HUTHER, Rec. Trav. Pays-Bas **55** (1936), 688; M. G. TER HORST, Rec. Trav. Pays-Bas **55** (1936), 697.

⁶⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 115.

Elektronegativität ausgesagt wird. Auf der anderen Seite sind die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Halogenatomen stark polar, so daß eine gewisse Annäherung an die in Formel II ausgedrückte Konstitution besteht. Die Vorstellungen von SUGDEN über Ein-elektronenbindungen sind auch insofern berechtigt, als Verbindungen von diesem Typus Atombindungen enthalten, deren Elektronendichte nur etwa 1 Elektron beträgt. Die neu aufgestellte Formel schließt also die früher aufgestellten Formeln in sich und erklärt alle diejenigen Eigenschaften, die man durch Aufstellung jeder dieser Formeln zu erklären versucht hat.

Experimenteller Teil

Darstellung der untersuchten Verbindungen

Selentetrachlorid wurde durch Einleiten von Chlor in eine Aufschlemmung von Selen in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt¹⁾ und durch Sublimation gereinigt.

Tellurtetrachlorid. Ein Präparat von FRÄNKEL und LANDAU wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmelzp. 219—220°.

Dibenzylsulfiddijodid. 2,5 g Jod werden in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 g Dibenzylsulfid in 50 cm³ siedendem Eisessig versetzt. Die Lösung wird sogleich gekühlt und am besten geimpft. Es wird ein hellbrauner, voluminöser Niederschlag ausgeschieden, der beim Stehen unter der Mutterlauge (2 Stunden) grobkristallinisch und ausgesprochen rot (etwa wie CrO₃) wird. Ausbeute 3,6 g = 80%. Schmelzp. 65°. Gef. 54,2% J; ber. 54,1%. Wenn man bei der Darstellung in Übereinstimmung mit den Angaben von FROMM²⁾ konzentriertere Lösungen verwendet, ist der Niederschlag gewöhnlich mit dem höheren Jodid verunreinigt.

„Dibenzylsulfidtrijodid“, 2(C₆H₅·CH₂)₂SJ₂·J₂. 2,5 g Jod werden in 20 cm³ siedendem Eisessig gelöst und mit 1 g Dibenzylsulfid versetzt. Beim Abkühlen wird ein schwarzer, kristallinischer (eventuell zunächst ölig) Niederschlag gefällt. Ausbeute 2,5 g = 94%. Die Verbindung bildet grünglänzend schwarze Kristalle, die in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich sind. Schmelzpunkt 129—130°. Gef. 64,0% J; ber. 63,8%. Auch bei größerem Überschuß von Jod wird kein Tetrajodid erhalten. Dagegen wird auch bei Anwendung der halben Menge Jod noch das fast reine Trijodid ausgeschieden, jedenfalls wenn nicht sofort nach dem Zusatz des Dibenzylsulfids gekühlt und mit dem Dijodid geimpft wird.

Dibenzylsulfid-dibromid. Aus Dibenzylsulfid und Brom in Petroläther³⁾. Schmelzpunkt 56—57°.

Diphenylselendichlorid. Dargestellt nach LEICESTER⁴⁾. Umkristallisiert aus Benzol. Schmelzp. 180°.

¹⁾ V. LENHER, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920), 2499.

²⁾ E. FROMM, Liebigs Ann. Chem. **396** (1913), 92.

³⁾ E. FROMM u. G. RAIZISS, Liebigs Ann. Chem. **374** (1910), 104.

⁴⁾ H. M. LEICESTER, Org. Synth. **18** (1938), 30.

Diphenylselendibromid. Aus Diphenylselenid und Brom in Alkohol¹⁾. Umkristallisiert aus Benzol. Schmelzp. 155°.

Di-p-tolyltellurdichlorid. Aus Di-p-tolyltellurid und Chlor in Petroläther²⁾. Umkristallisiert aus Alkohol + Benzol (4:1). Schmelzp. 166—167°. Schneeweiße, blätterige Kristalle, die am Licht schnell gelb werden.

Di-p-tolyltellurdibromid. Aus Di-p-tolyltellurid und Brom in Petroläther³⁾. Umkristallisiert aus Benzol + abs. Alkohol (1:1). Schmelzp. 203—204°.

$[(p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}]_2\text{O}$. Dargestellt nach LEDERER²⁾; entwässert bei 140°, umkristallisiert aus Benzol. Schmelzp. 261—263°.

Bestimmung der Dipolmomente

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde der Präzisionsapparat von KIPP und ZONEN⁴⁾ benutzt. Dieser besteht im Prinzip aus einer quarzkristall-gesteuerten Hochfrequenzpentode (Frequenz: $1,503 \cdot 10^6$ Hertz) mit variablem Anodenschwingungskreis. Im Anodenschwingungskreis befindet sich ein mit der zu untersuchenden Lösung gefüllter Meßkondensator (Meßzelle) und ein variabler, justierter Präzisionskondensator mit einer Totkapazität von 5 cm in Parallelschaltung. Die Resonanzeinstellung geschieht visuell durch Messung des Anodenstromes. Es wurde eine Meßzelle mit der Kapazität 9,994 cm und dem Inhalt 2 cm³ benutzt; sie befand sich in einem elektrisch geheizten Ölbad, dessen Temperatur mit Hilfe eines Kontaktthermometers auf der gewünschten Temperatur ($\pm 0,1^\circ$) gehalten wurde.

Zur Bestimmung der Elektronenpolarisation P_E wurden die Brechungsexponenten mittels eines PULFRICH-Refraktometers bestimmt. Die Erwärmung geschah durch einen Wasserstrom aus einem Wasserthermostaten, der auch für die Bestimmung der spezifischen Gewichte benutzt wurde. Lichtquelle war ein Heliumrohr. Es wurden die Brechungsexponenten für die rote, gelbe und grüne Linie bestimmt und nach der vereinfachten Formel von CAUCHY: $n_\lambda = n_\infty + a/\lambda^2$ auf unendlich große Wellenlänge extrapoliert.

Lösungsmittel: Benzol, zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (Kahlbaum oder Merck), wurde über Natrium destilliert. Dioxan (Kahlbaum) wurde erst mit Hilfe einer sehr wirksamen Kolonne (25—30 theoretische Böden) fraktioniert und die bei 101,4° (764 mm) übergehende Fraktion dann über Natrium destilliert.

In den folgenden Tabellen bedeuten: x_1 den Molenbruch des gelösten Stoffes; Δ die Gefrierpunktserniedrigung; α den Dissoziationsgrad; ϵ die Dielektrizitätskonstante der Lösung; P die Molpolarisation des Gelösten; P_E die Elektronenpolarisation und $P_{A+O} = P - P_E$; die Atom- + Orientierungspolarisation des Gelösten; μ' der Dipolmoment ohne Korrektur für Atompolarisation. Bei der Berechnung der korrigierten Dipolmomente wurde die Atompolarisation nach K. L. WOLF⁵⁾ zu 15% der Elektronenpolarisation gesetzt. Wie in der nachfolgenden Abhandlung gezeigt wird, ist die Atompolarisation bei Verbindungen von

¹⁾ F. KRAFFT u. W. VORSTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **26** (1893), 2818.

²⁾ K. LEDERER, Liebigs Ann. Chem. **391** (1912), 338.

³⁾ F. ZEISER, Ber. dtsh. chem. Ges. **28** (1895), 1670.

⁴⁾ Vgl. P. COHEN-HENRIQUEZ, Rec. Trav. Pays-Bas **54** (1935), 327.

⁵⁾ K. L. WOLF, Physik. Z. **31** (1930), 227.

diesem Typus wahrscheinlich größer und kann etwa 30% der Elektronenpolarisation betragen; die Dipolmomente der hier gemessenen Verbindungen werden jedoch dabei höchstens 0,1 Einheiten kleiner. Die Dipolmomente sind in DEBYE-Einheiten (10^{-18} e. s. E.) angegeben.

Molekulargewichtsbestimmung von Dibenzylsulfiddijodid
Kryoskopisch in Benzol

g Substanz	g Benzol	x_1	Δ in °	M	α
0,1612	13,25	0,002026	0,191	325	0,45
0,3201	13,25	0,004014	0,362	341	0,37
0,4787	13,25	0,005990	0,522	353	0,33
0,6452	13,25	0,008052	0,680	365	0,28
0,8017	13,25	0,009988	0,823	375	0,25

Bei 10° dürfte die Dissoziation nur unwesentlich größer als bei dem Schmelzpunkt des Benzols sein; es können deshalb zur Auswertung der bei 10° durchgeführten Dipolmessung die Dissoziationsgrade der gemessenen Lösungen zwischen den oben angeführten Werten interpoliert werden. Da die Molekularpolarisation des Jods 60 cm^3 ¹⁾ und die des Dibenzylsulfids 110 cm^3 ist²⁾, berechnet sich die Molekularpolarisation des Dijodids aus der Formel:

$$P(1 - \alpha) + (60 + 110)\alpha = P_{\text{gef.}}$$

Die in dieser Weise berechneten Werte nehmen noch etwas mit der Konzentration zu, was wahrscheinlich auf der Gegenwart des Trijodids beruht. Wenn mit dem Wert $P = 500 \pm 30$ gerechnet wird und wenn P_{A+E} gleich der (aus den Atomrefraktionen berechneten) Molekularrefraktion für die D-Linie (82) gesetzt wird, bekommt man $P_0 = 418 \pm 30$ und $\mu = 4,38 \pm 0,16$. Bei 25° sind die Dissoziationsgrade größer und die gefundenen P -Werte demnach kleiner; in Dioxan ist die Dissoziation anscheinend größer als in Benzol. Unter der Voraussetzung, daß P gleich 475 (entsprechend 500 bei 10°) ist, wurden die in den Tabellen angeführten Dissoziationsgrade bei 25° berechnet.

Übersicht über die Dipolmessungen
Dibenzylsulfiddijodid
Benzol, 10°

x_1	ϵ	d_4^{10}	P'	α	P
0,009352	2,5453	0,9151	433	0,26	526
0,006124	2,4459	0,9066	403	0,32	528
0,004389	2,3961	0,9020	375	0,36	490
0,003189	2,3648	0,8987	349	0,41	473
0	2,3025	0,8898			~500
$P_{A+E} = 82 \quad P_0 = 418 \pm 30 \quad \mu = 4,4 \pm 0,2$					

¹⁾ J. W. WILLIAMS, Physik. Z. **29** (1928), 178.

²⁾ E. BERGMANN, L. ENGEL u. ST. SÁNDOR, Z. physik. Chem. Abt. B **10** (1930), 410.

Di-p-tolyltellurdichlorid. Benzol, 25°

x_1	ϵ	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,01344	2,4647	0,9006	1,4806	272,9	87,5	185,4
0,008621	2,3965	0,8910	1,4783	276,3	88,6	187,7
0,005032	2,3460	0,8842	1,4764	278,8	86,8	192,0
0	2,2725	0,8738	1,4737	—	—	197
$P_{A+O}^\infty = 197$				$\mu' = 3,08 \pm 0,05$		
$P_O^\infty = 184$				$\mu = 2,98$		

Di-p-tolyltellurdibromid. Benzol, 25°

x_1	ϵ	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,006938	2,3858	0,8937	1,4783	308,0	97,7	210,3
0,004973	2,3550	0,8884	1,4770	310,8	95,7	215,1
0,003162	2,3257	0,8828	1,4757	318,1	97,0	221,1
0	2,2725	0,8738	1,4737	—	—	228
$P_{A+O}^\infty = 228$				$\mu' = 3,32 \pm 0,05$		
$P_O^\infty = 213$				$\mu = 3,21$		

[(p-CH₃·C₇H₄)₂TeCl]₂O. Dioxan, 25°

x_1	ϵ	d_4^{25}	P	
0,0007330	2,2522	1,0304	948	$P_{A+E} \sim R_D = 163$
0,0004977	2,2380	1,0303	898	$P_O^\infty = 760$
0	2,2105	1,0283	923	$\mu = 6,1 \pm 0,2$

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Dipolmessungen wurde die Konstitution der Verbindungen vom Typus R₂SX₂, R₂SeX₂ und R₂TeX₂ (X = Halogen) untersucht. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Halogenatome gleichwertig sind. Die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Halogenatomen dürften jedoch stark polar sein, was am besten durch Resonanzformeln (III—V, vgl. S. 246) ausgedrückt wird. Die Elektronendichte dieser Bindungen beträgt wahrscheinlich nur etwa 1 Elektron. Die räumliche Konfiguration dieser Verbindungen ist vermutlich die einer trigonalen Doppelpyramide mit den beiden Halogenatomen an den Spitzen (Formel VII, S. 247).

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1942.

Über die räumliche Konfiguration der Verbindungen vom Typus R_3PX_2 , R_3AsX_2 , R_3SbX_2 und R_3BiX_2

Von K. A. JENSEN

Wohldefinierte Verbindungen mit fünfzähligen Zentralatomen sind selten; daß mit der Koordinationszahl 5 ernstlich gerechnet werden muß, geht jedoch aus der Existenz von Verbindungen wie Phosphorpentachlorid und Eisenpentacarbonyl hervor. Diese Koordinationszahl ist sowohl in stereochemischer wie in elektronentheoretischer Hinsicht sehr interessant, und ihre Problematik hat in den letzteren Jahren mehrere Arbeiten angeregt, ohne daß die Frage wohl als völlig geklärt angesehen werden kann.

Da die Oniumverbindungen vom Typus R_4YX , wo $Y = N, P, As, Sb$ und $X = \text{Halogen}$, tetraedrisch gebaute Kationen enthalten, die nur in Ionenbeziehung zu den Halogenatomen stehen, war es naheliegend, eine ähnliche Konstitution auch für die Verbindungen R_3YX_2 , R_2YX_3 , RYX_4 und YX_5 anzunehmen. LANGMUIR¹⁾ diskutiert z. B. die Formulierung $[PCl_4]Cl$ für Phosphorpentachlorid. Eine derartige Formulierung ist aber durchaus nicht in Übereinstimmung mit den physikalischen Eigenschaften der angeführten Verbindungen: niedrige Schmelz- und Siedepunkte, geringe Leitfähigkeit, niedrige Dipolmomente, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln usw. Die meisten Verfasser sind deshalb auch darin einig, daß PCl_5 und die anderen Pentahalogenide der Elemente der fünften Gruppe homöopolare Verbindungen sind²⁾. Für ihre räumliche Konfiguration gibt es offenbar folgende Möglichkeiten:

¹⁾ I. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. 41 (1919), 919.

²⁾ Nach den neuesten röntgenographischen Messungen von H. M. POWELL u. D. CLARK (Nature [London] 145 (1940), 149, 971) trifft dies jedoch nicht für den kristallinen Zustand zu. Nach diesen Messungen enthalten PCl_5 und PBr_5 tetraedrische PCl_4^+ - und PBr_4^+ -Ionen und oktaedrische PCl_6^- - und PBr_6^- -Ionen. Man muß dann annehmen, daß die Verbindungen beim Schmelzen oder Lösen in eine homöopolare Form übergehen. Vgl. auch H. MOUREU, M. MAGAT u. G. WETROFF, Compt. rend. 203 (1936), 257; 205 (1937), 545.

1. Die fünf Halogenatome können gleichwertig sein. Dies ist nur bei planer Konfiguration möglich.

2. Eines der Halogenatome nimmt eine Sonderstellung ein.

3. Zwei der Halogenatome sind anders als die drei anderen Halogenatome gebunden.

Nach der zweiten Möglichkeit könnten die fünf Halogenatome sich in den Ecken einer vierseitigen Pyramide befinden. BERGMANN und BONDI¹⁾ glaubten auf chemischem Wege eine Stütze für dieses Modell gefunden zu haben; ihre Argumente sind jedoch nicht stichhaltig²⁾. Von BERGMANN und ENGEL³⁾ und von TRUNEL⁴⁾ wurden endliche Dipolmomente für SbCl_5 und PCl_5 gefunden. In diesen Arbeiten ist jedoch, wie in mehreren der älteren Dipolarbeiten, die Atompolarisation nicht genügend berücksichtigt worden. Aus Messungen von SIMONS und JESSOP⁵⁾ an PCl_5 und SbCl_5 bei variiertem Temperatur, und insbesondere aus Messungen von LINKE und ROHRMANN⁶⁾ an PF_5 , das im Gaszustand gemessen werden konnte, geht jedoch hervor, daß die Pentahalogenide das Dipolmoment Null haben. Die Moleküle dieser Verbindungen müssen deshalb entweder plan oder, gemäß der dritten Möglichkeit, trigonale Doppelpyramiden sein. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist durch mehrere Elektroneninterferenzmessungen [an PF_5 ^{7, 8)}, PCl_5 ^{8, 9)}, PF_3Cl_2 ⁸⁾, MoCl_5 ¹⁰⁾, NbBr_5 ¹¹⁾, NbCl_5 ¹¹⁾, TaBr_5 ¹¹⁾ und TaCl_5 ¹¹⁾] zugunsten der letzten Möglichkeit getroffen worden. Nach einer Untersuchung des RAMAN-Spektrums von SbCl_5 im hiesigen Laboratorium besitzt auch SbCl_5 diese Konfiguration.

Um zu untersuchen, ob die Verbindungen vom Typus R_3YX_2 eine ähnliche Struktur besitzen oder ob sie sich den Verbindungen vom Typus R_4YX anschließen, haben wir die Dipolmomente der

¹⁾ E. BERGMANN u. A. BONDI, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 1158. — Vgl. L. ANSCHÜTZ u. F. WENGER, Liebigs Ann. Chem. **482** (1930), 25.

²⁾ L. ANSCHÜTZ, F. KÖNIG, F. OTTO u. H. WALBRECHT, Liebigs Ann. Chem. **525** (1936), 297. — K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 277.

³⁾ E. BERGMANN u. L. ENGEL, Z. physik. Chem. Abt. B **13** (1931), 232.

⁴⁾ P. TRUNEL, Compt. rend. **202** (1936), 37.

⁵⁾ J. H. SIMONS u. G. JESSOP, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1263. — Vgl. H. ULICH, E. HERTEL u. W. NESPITAL, Z. physik. Chem. Abt. B **17** (1932), 369.

⁶⁾ R. LINKE u. W. ROHRMANN, Z. physik. Chem. Abt. B **35** (1937), 256.

⁷⁾ H. BRAUNE u. P. PINNOW, Z. physik. Chem. Abt. B **35** (1937), 239.

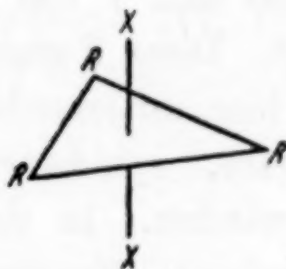
⁸⁾ L. O. BROCKWAY u. J. Y. BEACH, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 1836.

⁹⁾ M. ROUAULT, Compt. rend. **207** (1938), 620.,

¹⁰⁾ R. W. G. EWENS u. M. W. LISTER, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 1358.

¹¹⁾ H. A. SKINNER u. L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **36** (1940), 668.

Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$ bestimmt. Wenn man $P_{E+A} = R_D$ setzt, oder wenn man $P_E = R_\infty$ und P_A gleich 15% der Elektronenpolarisation setzt, erhält man für diese Verbindungen kleine, aber endliche Dipolmomente. Dies ist jedoch unwahrscheinlich. Es wurde daher die Molekularpolarisation der Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$ bei vier verschiedenen Temperaturen (10, 20, 30 und 40°) bestimmt. Dabei wurden innerhalb der Versuchsgenauigkeit identische Werte gefunden. Obwohl das Temperaturintervall ziemlich gering ist, deutet dieses Ergebnis stark darauf hin, daß die Verbindungen das Dipolmoment Null haben¹⁾. Die Moleküle haben demnach die Konfiguration einer trigonalen Doppelpyramide mit dem Y-Atom im Zentrum, den beiden Halogenatomen an den Spitzen der beiden Pyramiden und den Phenylgruppen an den Ecken ihrer gemeinsamen Grundfläche:



Dieses Modell ist auch in Übereinstimmung mit einer röntgenographischen Untersuchung der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SbX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)²⁾.

Demnach scheint die Atompolarisation dieser Verbindungen ungewöhnlich groß zu sein; sie beträgt 30—35 cm³ oder 25—30% der Elektronenpolarisation. Bei rein organischen Verbindungen übersteigt die Atompolarisation selten 5 cm³. In einzelnen Fällen (z. B. bei den Chinonen)³⁾ findet man etwas größere Werte; insbesondere scheint aber die Atompolarisation bei Komplexverbindungen besonders groß zu sein. Bei den Metallacetylacetonaten beträgt die Differenz $P - P_E$ 25—70 cm³ oder 45—60% der Elektronenpolarisation. SUTTON und Mitarbeiter⁴⁾ kommen nach einer eingehenden

¹⁾ Vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln (Leipzig 1929), S. 54. — M. A. GOVINDA RAU u. B. N. NARAYANASWAMY, Z. physik. Chem. Abt. B 26 (1934), 23.

²⁾ A. F. WELLS, Z. Kryst. 99 (1938), 367.

³⁾ D. LL. HAMMICK, G. C. HAMPSON u. G. I. JENKINS, J. chem. Soc. [London] 1938, 1263.

⁴⁾ A. E. FINN, G. C. HAMPSON u. L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1938, 1254. — I. E. COOP u. L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1938, 1269.

Besprechung anderer Erklärungsmöglichkeiten zu dem Schluß, daß die Differenz $P - P_E$ in diesen Fällen nur als Atompolarisation erklärt werden kann, und begründen, daß die Atompolarisation bei Verbindungen mit stark polaren Gruppen besonders groß sein wird. Da die koordinative Bindung stark polaren Charakter besitzt, ist es verständlich, daß die Atompolarisation eben bei Komplexverbindungen so hohe Werte erreicht. Bei den hier untersuchten Verbindungen sind die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Halogenatomen ebenfalls stark polar, so daß die hohe Atompolarisation nicht überrascht.

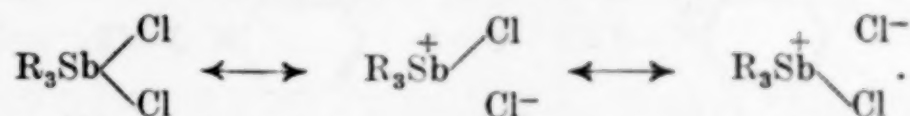
Nach einer von COOP und SUTTON abgeleiteten Formel lassen sich die Bindungsmomente abschätzen. Diese Formel lautet für den Fall einer Verbindung mit zwei voneinander unabhängigen, eindimensionalen Oszillatoren:

$$P_A = 8 \pi N \mu^2 / 9 V,$$

worin μ das Gruppenmoment und V die Kraftkonstante der Deformationsschwingung bedeutet. Diese Formel ist auf den vorliegenden Fall anwendbar, denn die hier untersuchten Verbindungen können mit Annäherung als lineare, symmetrische Dreimassensysteme, $\text{Cl}-(\text{YX}_3)-\text{Cl}$, behandelt werden. In dem RAMAN-Spektrum von SbCl_5 wurde eine Linie niedriger Frequenz, $\Delta \nu = 76 \text{ cm}^{-1}$, beobachtet, die wahrscheinlich von der Deformationsschwingung der beiden an den Spitzen der Doppelpyramide sich befindenden Chloratome herrührt. Aus dieser Frequenz berechnet sich $V = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Bogenmaß}^2$. Wird derselbe Wert für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ eingesetzt, so berechnet man, unter der Voraussetzung, daß $P_A = 30 \text{ cm}^3$ ist, für diese Verbindung der Bindungsmoment einer $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung zu $7 \cdot 10^{-18}$. Nach diesem Wert ist die fragliche Bindung als „halbpolar“¹⁾ zu bezeichnen: der Abstand $\text{Sb}-\text{Cl}$ ist nämlich etwa $2,5 \text{ \AA}$ [nach der röntgenographischen Messung von WELLS beträgt der Abstand $\text{Sb}-\text{Cl}$ im $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ $2,49 \text{ \AA}$], einer heteropolaren Bindung zwischen Sb und Cl entspricht demnach das Bindungsmoment $2,5 \cdot 4,77 \cdot 10^{-18} = 12 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$ Übrigens geht bereits aus dem großen Wert für den Abstand hervor ($\text{Sb}-\text{Cl}$ in SbCl_3 beträgt nur

¹⁾ Die ursprünglich verwendete Bezeichnung „semipolare Doppelbindung“ für die halbpolare Bindung in den Sulfoxyden, Aminoxyden usw. ist jetzt allgemein zugunsten der Bezeichnung „semipolare Bindung“ verlassen worden, da diese Bindung nicht die charakteristischen Merkmale der eigentlichen Doppelbindung besitzt. Die Bezeichnung „semipolare Doppelbindung“ ist aber insofern berechtigt, als die Elektronendichte dieser Bindung etwa zwei Elektronen beträgt, während die hier besprochenen halbpolaren Bindungen nur die halbe Elektronendichte besitzen.

2,37 Å¹), daß die Sb—Cl-Bindung stark polarer Natur ist. Dies läßt sich ebenfalls durch Resonanzformeln beschreiben:



Wie in der voranstehenden Abhandlung erwähnt wurde, ist die erste dieser Formeln wahrscheinlich nur für die Antimon- und Wismutverbindungen von Bedeutung. Es besteht ein ziemlich großer Unterschied zwischen den Antimon- und Wismutverbindungen einerseits und den entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen andererseits, der dadurch zu erklären ist, daß bei Antimon und Wismut die Bildung von $4f^{25}p^3$ - bzw. $5f^{26}p^3$ -Bindungen möglich ist. Daß jedoch auch bei den Phosphor- und Arsenverbindungen das unbesetzte *d*-Niveau nicht ohne Bedeutung ist, geht daraus hervor, daß entsprechende Verbindungen des Stickstoffs nicht existieren. Sofern Halogenadditionsprodukte von tertiären Aminen überhaupt darstellbar sind, besitzen sie eine andere Konstitution. Bei der Einwirkung von Brom auf Tri-*p*-tolylamin erhält man eine stark gefärbte Verbindung der Zusammensetzung $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{NBr}_3$ ²); diese enthält aber ein Radikalion³), $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$, und sollte demnach paramagnetisch sein, was allerdings nicht für diese Verbindung, wohl aber für das entsprechende Perchlorat nachgewiesen ist⁴). Eine andere Konstitution haben die schwach gefärbten Halogenadditionsprodukte des Trimethylamins⁵), Benzthiazols⁶) und Pyridins⁷). Wir haben das Dipolmoment der Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{NJCl}$ (als der beständigsten Verbindung dieser Art) zu 8,20 D bestimmt; dieser Wert ist so groß, daß er die Möglichkeit einer gleichartigen Bindung der beiden Halogenatome ausschließt. Jedoch ist das Dipolmoment klein für ein Salz der Konstitution $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ}]\text{Cl}$; das Dipolmoment eines derartigen Moleküls würde mindestens $(0,7 + 1,8) \cdot 4,77 = 12 \text{ D}$ sein (kovalenter Radius des Stickstoffatoms 0,7 Å; Radius des Chlorions

¹) A. H. GREGG, G. C. HAMPSON, G. I. JENKINS, P. L. F. JONES u. L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **33** (1937), 852.

²) H. WIELAND u. E. WECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910), 703. — H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 4279.

³) E. WEITZ u. H. W. SCHWECHTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 2309. — S. GRANICK u. L. MICHAELIS, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 2241.

⁴) P. RUMPF u. F. TROMBE, Compt. rend. **206** (1938), 671.

⁵) A. HANTZSCH u. W. GRAF, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 2157.

⁶) R. F. HUNTER, J. chem. Soc. [London] **1930**, 125.

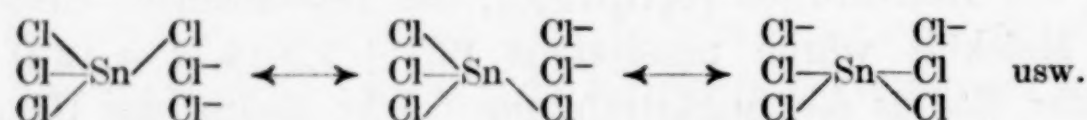
⁷) D. M. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2783.

1,8 Å). Es ist deshalb anzunehmen, daß in dieser Verbindung folgendes Resonanzsystem vorliegt:



Die Halogenadditionsprodukte der tertiären Phosphine besitzen dagegen anscheinend dieselbe Konstitution wie die hier untersuchten Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen; sie sind jedoch sehr unbeständig und sind bisher nicht in definiertem Zustand isoliert worden. Es gelang uns jedoch durch Einwirkung von Chlor aus Triphenylphosphin in Ligroinlösung bei -80° die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$ kristallinisch und mit der richtigen Zusammensetzung zu erhalten. Die Verbindung ist ungemein hygroskopisch und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Abwesenheit von Feuchtigkeit schnell. Dipolmessungen an dieser Verbindung konnten deshalb nicht angeführt werden. Die entsprechende Arsenverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}_2$ ist noch sehr feuchtigkeitsempfindlich, aber sonst recht beständig, und die entsprechenden Antimon- und Wismutverbindungen sind sehr beständig und werden durch die Luftfeuchtigkeit nicht verändert. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß der polare Charakter der Bindungen zu den Halogenatomen vom Phosphor zum Wismut abnimmt.

Die Existenz von Verbindungen vom Typus R_3PX_2 usw. erklärt sich gewissermaßen dadurch, daß eine Bindung auf zwei Liganden verteilt werden kann, falls diese Liganden eine gewisse Neigung zum Auftreten als Ionen besitzen. Die so gebildeten halbpolgaren Bindungen sind von derselben Art, wie die Bindungen in den eigentlichen Komplexverbindungen, deren halbpolare Natur ebenfalls durch Resonanzformeln gut veranschaulicht werden kann, z. B.:

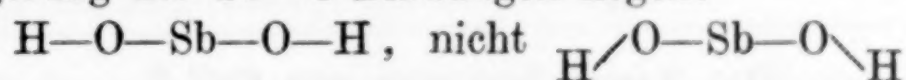


Bei Einführung von Liganden, die keine oder sehr geringe Neigung zum Übergang in die ionisierte Form besitzen, verschwindet die Möglichkeit zur Bildung von Bindungen dieser Art: Die Zinntetraalkyle bilden keine Komplexe vom Typus $[\text{R}_4\text{SnX}_2]^-$ und bei Einführung eines vierten Alkylradikals in den Verbindungen vom Typus R_3PX_2 wird die vierte Bindung ganz von diesem Radikal beansprucht, so daß die fünfte Bindung rein heteropolar wird, d. h. man bekommt eine Oniumverbindung, $[\text{R}_4\text{P}]\text{X}$. Verbindungen vom Typus R_5P sind deshalb kaum existenzfähig; sie würden jedenfalls ähnliche Eigen-

schaften wie die Alkalialkyle haben, also sehr reaktionsfähig sein; ein Übergang der Verbindungen $[R_4P]R$ in $R_3P + R_2$ würde kaum zu vermeiden sein¹⁾.

Die Verbindungen vom Typus R_3YX_2 werden natürlich nur dann das Dipolmoment Null besitzen, wenn die Säurereste X nicht selbst ein Dipolmoment besitzen, das mit der Y—X-Bindung einen Winkel bildet. Das Dipolmoment Null ist also außer bei den Halogeniden auch z. B. bei den Cyaniden und Nitriten (falls diese — was wahrscheinlich ist — Nitro- und nicht Nitritokomplexe sind), nicht aber z. B. bei den Cyanaten und Nitraten zu erwarten. Für das Nitrat $(C_6H_5)_3Bi(NO_3)_2$ wurde das Dipolmoment 3,26 D gefunden, d. h. ein ähnlicher Wert, wie er früher für die Verbindung $trans-[Pt(\ddot{A}_3P)_2 \cdot (NO_3)_2]$ ermittelt wurde²⁾. Das Dipolmoment erklärt sich hier durch das Vorhandensein zweier frei drehbarer, gewinkelter O—NO₂-Gruppen in trans-Stellung zueinander.

Eigentümlicherweise wurde für das Hydroxyd $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ das Dipolmoment Null gefunden. Es wäre zu erwarten, daß diese Verbindung ähnlich wie Hydrochinon ein recht großes Dipolmoment besitzt (~ 2). Da dies nicht der Fall ist, müssen die Wasserstoffatome in Verlängerung der Sb—O-Bindungen liegen:



Vielleicht läßt sich dies dadurch erklären, daß die Bindung O—Sb nicht wie die Bindung O—C in Hydrochinon eine echte Atombindung, sondern halbpolar ist.

Experimenteller Teil

Darstellung der untersuchten Verbindungen

Triphenylphosphindichlorid. Diese Verbindung wurde von MICHAELIS als eine gelbe Flüssigkeit beschrieben³⁾. Weiß und kristallinisch erhält man sie durch Zuleiten von Chlor (Überschuß vermeiden) auf die Oberfläche einer in Kohlensäureschnee gekühlten Lösung von Triphenylphosphin in Petroläther. Die in vollkommen trockenem Luftstrom filtrierte Verbindung hat unmittelbar nach der Darstellung die richtige Zusammensetzung (gef. 21,1% Cl; ber. 21,3%), ist aber sehr unbeständig; nach kurzer Zeit wird die Verbindung schmierig unter Entwicklung von HCl.

¹⁾ V. GRIGNARD u. J. SAVARD [Compt. rend. 192 (1931), 592] haben eine Verbindung vom Typus $(C_6H_5)_3PR_2$ beschrieben, aber ihre Ergebnisse konnten von anderer Seite nicht bestätigt werden: K. B. BLOUNT, J. chem. Soc. [London] 1931, 1891. Die von ANSCHÜTZ und Mitarbeitern [Liebigs Ann. Chem. 454 (1927) 71] beschriebenen Phenolate vom Typus $P(OR)_5$ gehören dem PCl_5 -Typus an.

²⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 231.

³⁾ A. MICHAELIS u. L. GLEICHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 15 (1882), 803.

Triphenylarsindichlorid¹⁾. Aus Triphenylarsin und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°. Die Verbindung wird mit Petroläther gefällt und aus Benzol + Petroläther umkristallisiert. Schmilzt scharf bei 214—215° (nach MICHAELIS: 204—205° nach Sintern von 158° an).

Triphenylstibindichlorid²⁾. Aus Triphenylstibin und Chlor in Petroläther bei 0°. Umkristallisiert aus Alkohol mit 20% Benzol. Schmelzpunkt 143 bis 144°.

Triphenylstibindibromid³⁾. Umkristallisiert aus Alkohol + Benzol. Schmelzpunkt 217—218°.

Triphenylstibindihydroxyd³⁾. Aus dem Bromid und KOH in Alkohol. Umkristallisiert aus Benzol + Äther. Schmelzpunkt 214—215° (unter Abgabe von H₂O; das so gebildete Triphenylstibinoxid schmilzt bei 295° und ist in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich).

Triphenylwismutdichlorid⁴⁾. Aus Triphenylwismut und Chlor in Petroläther bei 0°. Umkristallisiert aus Alkohol + Benzol. Schmelzpunkt 146 bis 147° (MICHAELIS 141°). Der Schmelzpunkt wird niedriger bei längerem Aufbewahren des Präparates.

Triphenylwismutdinitrat⁴⁾. Aus dem Bromid und AgNO₃ in alkoholischer Lösung. Wurde aus Benzol umgelöst. Verpufft bei 157°.

Pyridin-jodchlorid⁵⁾. Aus Pyridin und Chlorjod. WILLIAMS kristallisiert das Rohprodukt aus Alkohol um; das so erhaltene Produkt ist aber nicht klar löslich in Benzol. Es wurde deshalb bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol ausgezogen und die Lösung im Vakuum zur Kristallisation eingedampft. Hellgelbes Kristallpulver. Schmelzpunkt 133—134°.

Das RAMAN-Spektrum von SbCl₅⁶⁾

Das RAMAN-Spektrum von SbCl₅ ist bereits von REDLICH u. Mitarbeitern^{7) 8)} und von MOUREU und Mitarbeitern⁹⁾ untersucht worden. Ihre Ergebnisse stimmen jedoch nicht ganz überein. Es wurde deshalb das RAMAN-Spektrum eines sehr reinen Präparates SbCl₅ (Schmelzpunkt 2,8°¹⁰⁾ mit großer Dispersion aufgenommen. Das Ergebnis ist nebenstehend mit den Ergebnissen von REDLICH und MOUREU verglichen worden.

¹⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **321** (1902), 162.

²⁾ A. MICHAELIS u. A. REESE, Liebigs Ann. Chem. **233** (1886), 49.

³⁾ A. MICHAELIS u. A. REESE, Liebigs Ann. Chem. **233** (1886), 50, 51.

⁴⁾ A. MICHAELIS u. A. MARQUARDT, Liebigs Ann. Chem. **251** (1889), 329, 323.

⁵⁾ D. M. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2783.

⁶⁾ Für die Überlassung des RAMAN-Spektrographen sowie für wertvolle Ratschläge bei der Ausmessung und Deutung des RAMAN-Spektrums sei Herrn Prof. Dr. A. LANGSETH bestens gedankt.

⁷⁾ O. REDLICH, T. KURZ u. P. ROSENFELD, Z. physik. Chem. Abt. B **19** (1932), 231.

⁸⁾ O. REDLICH, T. KURZ u. W. STRICKS, Mh. Chem. **71** (1938), 1.

⁹⁾ H. MOUREU, M. MAGAT u. G. WETROFF, Proc. Indian Acad. Sci. RAMAN Jubilee Vol. (1938), 361.

¹⁰⁾ E. MOLES, Z. physik. Chem. **90** (1915), 70.

RAMAN-Spektrum von SbCl_5
 Intensitäten eingeklammert; Erregerlinie Hg 5461; Wellenzahlen cm^{-1}

Hier gefunden	REDLICH ¹⁾	REDLICH ²⁾	MOUREU ³⁾
76 (3)	—	—	72 (10)
166 (4)	—	165 (2)	—
181 (5)	178 (2)	182 (4)	177 (7)
309 (5)	304 (2)	305 (4)	309 (5)
358 (10)	355 (2)	356 (7)	356 (10)
400 (4)	399 (3)	397 (3)	400 (5)
—	—	538 (1)	—

Die Linie 538 cm^{-1} wurde weder von uns noch von MOUREU gefunden und gehört sicher nicht dem SbCl_5 an. Dagegen wurde in Übereinstimmung mit MOUREU eine Linie ganz nahe an der Hg-Linie gefunden und bestätigt, daß die Linie etwa 177 cm^{-1} doppelt ist. Insgesamt enthält das RAMAN-Spektrum des Antimonpentachlorids 6 Linien. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß das Molekül die Gestalt einer dreiseitigen Doppelpyramide hat:

Molekülstruktur	Symmetrie	Zahl der im RAMAN-Spektrum aktiven Schwingungen
Plan (Fünfeck mit Sb im Zentrum)	D_{5a}	3
Vierseitige Pyramide	C_{4v}	9
Dreiseitige Doppelpyramide . . .	D_{3h}	6

Das Auftreten der sehr niedrigen Frequenz 76 cm^{-1} ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß zwei der Halogenatomen nur lose (halbpolar) gebunden sind.

Dipolmessungen (vgl. S. 253)

Für die Dichtebestimmungen wurde ein Dilatometer nach ANDREAE⁴⁾ benutzt, das so dimensioniert war, daß die spezifischen Gewichte mit derselben Füllung bei den Temperaturen $10\text{--}40^\circ$ bestimmt werden konnten. Lösungsmittel in allen Fällen Benzol.

Benzol

	10°	20°	30°	40°
ϵ^t	2,3025	2,2825	2,2627	2,2429
d_4^t	0,8898	0,8790	0,8684	0,8577

¹⁾ O. REDLICH, T. KURZ u. P. ROSENFELD, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932), 231.

²⁾ O. REDLICH, T. KURZ u. W. STRICKS, M. Chem. **71** (1938), 1.

³⁾ H. MOUREU, M. MAGAT u. G. WETROFF, Proc. Ind. Acad. Sci. RAMAN Jubilee Vol. S. 361 (1938).

⁴⁾ J. L. ANDREAE, Z. physik. Chem. **82** (1913), 109. — E. COHEN u. L. C. J. TE BOEKHORST, Z. physik. Chem. Abt. B **24** (1934), 244.

Triphenylstibindichlorid

$x_1 = 0,03476$

t^0	ε^t	d_4^t	P
10	2,4128	0,9592	127,5
20	2,3933	0,9493	127,3
30	2,3728	0,9388	127,2
40	2,3529	0,9283	127,4

Triphenylwismutdichlorid

$x_1 = 0,02514$

t^0	ε^t	d_4^t	P
10	2,4022	0,9648	138,2
20	2,3801	0,9544	136,7
30	2,3606	0,9441	136,7
40	2,3415	0,9328	136,9

Triphenylstibindichlorid

$t = 25^0$

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	$P - P_E$
0,01861	2,3337	0,9131	1,4841	127,1	99,5	27,6
0,01117	2,3110	0,8981	1,4799	128,0	97,9	30,1
0,006920	2,2969	0,8892	1,4772	127,7	94,3	33,4
0,004422	2,2884	0,8843	1,4761	124,9	92,0	32,9
0	2,2725	0,8738	1,4737	—	—	—

$P_A \sim 30 \text{ cm}^3 \quad \mu = 0$

Triphenylwismutdichlorid

$t = 25^0$

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	$P - P_E$
0,02331	2,3629	0,9439	1,4887	136,7	104,2	32,5
0,01666	2,3390	0,9241	1,4842	138,9	103,9	35,0
0,009310	2,3095	0,9018	1,4796	139,7	105,2	34,5
0,004862	2,2917	0,8896	1,4775	132,5	105,5	27,0

$P_A \sim 32 \text{ cm}^3 \quad \mu = 0$

Triphenylarsindichlorid

$t = 25^0$

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	$P - P_E$
0,016053	2,3396	0,9013	1,4818	136,9	93,9	43,0
0,009973	2,3166	0,8915	1,4790	139,0	94,2	44,8
0,003436	2,2891	0,8800	1,4755	143,4	91,9	(51,5)

$P_A \sim 43 \text{ cm}^3 \text{ } ^1) \quad \mu = 0$

¹⁾ Diese Verbindung ist sehr hygroskopisch und bildet bei der Hydrolyse die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})\text{Cl}$ mit dem sehr großen Dipolmoment 9,2 ($P^\infty = 1750$). Es ist wahrscheinlich, daß die P -Werte (und demnach P_A) aus diesem Grund etwas zu hoch ausgefallen sind.

Pyridinjodchlorid

 $t = 25^{\circ}$

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_{∞}	P	P_E
0,003976	2,6373	0,8798	1,4747	1277	44,7
0,002195	2,4784	0,8770	1,4742	1352	45,2
0,001301	2,3963	0,8755	1,4739	1401	46,1
$P^{\infty} = 1460 \quad P_O^{\infty} = 1407 \quad \mu = 8,20 \pm 0,1$					

Triphenylwismutdinitrat

 $t = 25^{\circ}$

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_{∞}	P	P_E
0,003546	2,3327	0,8854	1,4757	339,8	111,6
0,001674	2,3032	0,8796	1,4748	354,8	109,9
$P^{\infty} \sim 360 \quad P_O^{\infty} = 220 \quad (P_A = 30) \quad \mu = 3,26 \pm 0,15$					

Triphenylstibindihydroxyd

 $t = 25^{\circ}$

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_{∞}	P	P_E	$P - P_E$
0,007361	2,2940	0,8880	1,4772	115,3	89,6	25,7
0,004358	2,2858	0,8825	1,4757	115,1	87,1	28,0
0,002392	2,2795	0,8785	1,4748	114,5	87,3	27,1
$P_A \sim 27 \text{ cm}^3 \quad \mu = 0$						

Zusammenfassung

Die Molekularpolarisation der Verbindungen $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_3BiCl_2$ (in benzolischer Lösung) ist unabhängig von der Temperatur; die Verbindungen haben demnach das Dipolmoment Null, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Moleküle die Konfiguration einer trigonalen Doppelpyramide besitzen.

Wenn Verbindungen von diesem Typus das Dipolmoment Null besitzen, muß ihre Atompolarisation sehr groß sein ($\sim 30 \text{ cm}^3$). Dies erklärt sich dadurch, daß die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Halogenatomen stark polar sind.

Die Verbindung $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ hat ebenfalls das Dipolmoment, Null, das Nitrat $(C_6H_5)_3Bi(NO_3)_2$ hat dagegen das Dipolmoment 3,26 D.

Im RAMAN-Spektrum des Antimonpentachlorids wurden 6 Linien gefunden; dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß das Molekül die Konfiguration einer trigonalen Doppelpyramide besitzt.

Das Pyridinjodchlorid, C_5H_5NJCl , hat das große Dipolmoment 8,20 D; dieser Wert wird durch Resonanzformeln erklärt.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1942.

Dipolmomente der höheren Isologen der Sulfoxyde und Aminoxyde

Von K. A. JENSEN

Die Annahme einer „semipolaren Bindung“ in den Sulfoxyden und Aminoxyden kann als wohlbegründet angesehen werden und ist z. B. in Übereinstimmung mit den sehr großen Dipolmomenten dieser Verbindungen¹⁾. Es ist dagegen nicht a priori sicher, daß eine entsprechende Formulierung der analogen Selenoxyde, Phosphinoxyde usw. zulässig ist. Es liegt theoretisch die Möglichkeit vor, daß die höheren Isologen eine wahre Doppelbindung enthalten. So könnte die Tatsache, daß die Aufspaltung von Selenoxyden in optisch-aktive Komponenten nicht gelungen ist²⁾, auch dahin gedeutet werden, daß diese Verbindungen eine andere Konstitution als die Sulfoxyde besitzen.

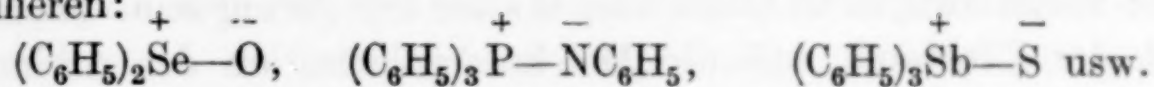
Um diese Frage zu untersuchen, wurden die Dipolmomente einiger disbezüglicher Verbindungen bestimmt. Außer Oxyden wurden auch Sulfide, ein Selenid und das Triphenylphosphin-phenylimid untersucht. Für folgende Verbindungen wurden Dipolmomente gefunden, die ebenso groß wie die der Sulfoxyde und Aminoxyde sind:

Diphenylselenoxyd, $(C_6H_5)_2SeO$	4,44 D
Di-p-tolyltelluroxyd, $(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2TeO$	3,93 D
Triphenylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_3PO$	4,31 D
Triphenylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_3PS$	4,74 D
Triphenylphosphinselenid, $(C_6H_5)_3PSe$	4,83 D
Triphenylphosphin-phenylimid, $(C_6H_5)_3PNC_6H_5$	4,45 D
Triphenylarsinoxyd, $(C_6H_5)_3AsO$	5,50 D
Triphenylstibinsulfid, $(C_6H_5)_3SbS$	5,40 D

¹⁾ E. BERGMANN, L. ENGEL u. ST. SÁNDOR, Z. physik. Chem. Abt. B 10 (1930), 106. — E. BERGMANN u. M. TSCHUDNOWSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932), 457. — J. DE VRIES u. W. H. RODEBUSH, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931), 2888. — G. C. HAMPSON, R. H. FARMER u. L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc. [London] 143 (1933), 147. — E. P. LINTON, J. Amer. chem. Soc. 62 (1940), 1945.

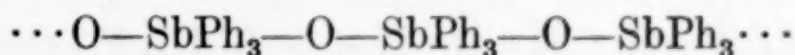
²⁾ W. R. GAYTHWAITE, J. KENYON u. H. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1928, 2280, 2287.

Für diese Verbindungen ist also die klassische Formulierung mit einer Doppelbindung nicht zutreffend, sondern sie sind ebenso wie die Sulfoxyde und Aminoxyde mit einer semipolaren Bindung zu formulieren:



Die angedeuteten Ladungen betragen jedoch nach den Dipolmomenten nur etwa eine halbe Elementarladung. Deshalb ist eine Formulierung $\text{R}_2\text{Se} \rightarrow \text{O}$, $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{O}$ usw. vielleicht besser. Das wesentliche ist jedenfalls, daß die Zentralatome nur vierbindig sind, und daß die Verbindungen wahre Doppelbindungen nicht enthalten.

Dagegen wurde für das Tri-*p*-tolylstibinoxyd nur ein kleines Dipolmoment gefunden, nämlich 2,0 D. Danach scheidet eine Formulierung wie für die übrigen Verbindungen aus. Aber auch eine Formulierung mit einer Doppelbindung erscheint nicht berechtigt; denn ganz abgesehen davon, daß sie in Anbetracht des Umstandes, daß das Sulfid sich normal verhält, unwahrscheinlich ist, ist das gefundene Dipolmoment noch kleiner als das der Ketone (2,7 D). Nun könnte das Stibinoxyd polymerisiert sein, etwa nach dem Schema:



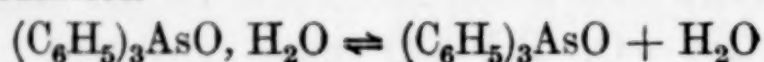
aber das war, wie unserer Versuche zeigten, nicht der Fall. Das abweichende Verhalten muß daher auf andere Weise erklärt werden. Vielleicht handelt es sich um die Bildung einer Molekülverbindung; das ist um so naheliegender, als die Verbindung aus benzolischer Lösung mit Kristallbenzol kristallisiert. Eine Messung in Dioxan gab fast denselben Wert; in anderen Lösungsmitteln ist das Stibinoxyd zu schwerlöslich.

Wismutverbindungen, die den Aminoxyden entsprechen, sind nicht bekannt. Die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}(\text{OH})_2$ ¹⁾ kann nicht entwässert werden; sie zersetzt sich bereits bei 100° unter Bildung von Triphenylwismut und Wismutoxyd.

Der Unterschied zwischen den Antimonverbindungen einerseits und den Phosphor- und Arsenverbindungen andererseits macht sich auch bei den Hydraten der Oxyde bemerkbar. Das Hydrat des Triphenylstibinoxyds ist eine wahre Dihydroxoverbindung, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ und hat das Dipolmoment Null (vgl. die vorhergehende Abhandlung). Die Hydrate der Phosphinoxyde und Arsinoxyde haben keine entsprechende Konstitution, denn ihre Dipolmomente sind noch etwas größer als die der freien Oxyde. Es handelt sich also bei diesen

¹⁾ F. CHALLENGER u. O. V. RICHARDS, J. chem. Soc. [London] 1934, 405.

Hydraten um ein lose gebundenes Wassermolekül (beim Erhitzen wird dieses sehr leicht abgeben). In Lösung kann allerdings nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen die Dissoziation dieser Verbindungen in Oxyd und Wasser nur gering sein. Immerhin weist der Umstand, daß die Molekularpolarisation des Arsinoxydhydrats mit abnehmender Konzentration etwas abnimmt, darauf hin, daß eine Dissoziation

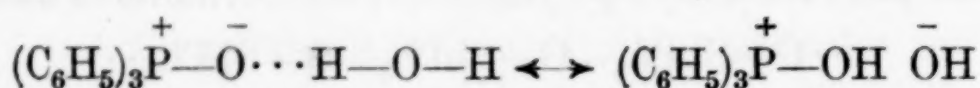


in geringem Umfange eintritt. Wenn mit den größten Werten der Molekularpolarisation des Arsinoxydhydrats gerechnet wird, erhält man folgende Werte für die Dipolmomente:

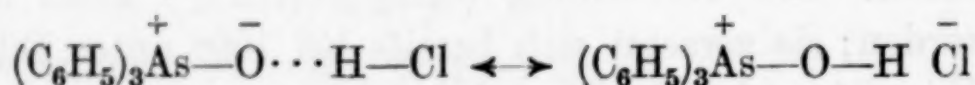
Triphenylphosphinoxyhydrat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. . 4,56 D

Triphenylarsinoxyhydrat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. . . 5,81 D

Das Wassermolekül dieser Verbindungen ist wahrscheinlich mittels einer „Wasserstoffbrücke“ an den Sauerstoff gebunden; die größeren Dipolmomente erklären sich dadurch, daß die Hydrate in Phosphonium- bzw. Arsoniumhydroxyde übergehen können; wahrscheinlich liegt Resonanz vor:



Eine ähnliche Konstitution besitzt auch die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})\text{Cl}$, für die das sehr große Dipolmoment 9,2 D gefunden wurde. Nach diesem Wert schiene es berechtigt, die Verbindung als ein Salz zu bezeichnen (Dipolmomente der Alkalihalogenide etwa 10 D)¹⁾. Die Konstitutionsformel $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsOH}]\text{Cl}$ ist jedoch nicht zutreffend, da nach dieser das Dipolmoment mindestens $3,02 \cdot 4,77 = 14,3$ D sein sollte (Radius des Chlorions 1,81 Å, kovalenter Radius des Arsenatoms 1,21 Å²⁾. Das kleinere Dipolmoment muß daher durch eine Resonanz:



erklärt werden. Ein Molekül der ersten Formel würde ein Dipolmoment von derselben Größenordnung wie das des Arsenoxyds (5,5 D) haben, während ein Molekül der zweiten Formel ein Dipolmoment von der beträchtlichen Größe $(1,81 + 1,32 + 1,21) \cdot 4,77 = 20,6$ D (Durchmesser des Sauerstoffatoms 1,32 Å) besitzen würde. Das gefundene Moment liegt, wie nach der angenommenen Resonanz zu erwarten, zwischen diesen beiden Werten. Der gefundene Wert

¹⁾ E. WREDE, Z. Physik 44 (1927), 261.

²⁾ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond (New York 1939), S. 155 und 326.

spricht dafür, daß in dieser Verbindung eine Wasserstoffbrücke vorhanden ist.

Eine ähnliche Konstitution besitzen unzweifelhaft die Salze der Aminoxyde und Phosphinoxyde. Eine ganz andere Konstitution weisen dagegen die entsprechend zusammengesetzten Verbindungen des Antimons und Wismuts auf. Für die Verbindung $(C_6H_5)_3 \cdot Sb(OH)Cl$ wurde das Dipolmoment 2,8 D gefunden; sie hat demnach fast dasselbe Moment wie p-Chlorphenol [2,6¹⁾] und enthält die beiden Anionen in „para-Stellung“ direkt an das Antimonatom gebunden (vgl. die vorhergehende Abhandlung).

Experimenteller Teil

Darstellung der untersuchten Verbindungen

Diphenylselenoxyd wurde aus Diphenylselendibromid und NaOH dargestellt²⁾. Umkristallisiert aus Benzol + Ligroin. Schmelzpunkt 113° (nach mehrtägigem Stehen in Vakuum über P_2O_5).

Di-p-tolyltelluroxyd. Dargestellt nach LEDERER³⁾. Umkristallisiert aus Benzol. Schmelzpunkt 173—174°.

Triphenylphosphinoxyd. Aus $POCl_3$ und Phenylmagnesiumbromid⁴⁾. Wurde durch Destillation im Vakuum und mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Schmelzpunkt 153—154°. Wurde vor der Dipolmessung über P_2O_5 getrocknet.

Triphenylphosphinoxyd-monohydrat⁵⁾. Durch Umkristallisieren des Oxyds aus Wasser.

Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Benzol: 0,1690 g — 0,3291 g — 0,5185 g und je 13,25 g Benzol; $\Delta = 0,232^\circ - 0,431^\circ - 0,687^\circ$. Molekulargewicht: 280 — 293 — 290; ber. 296.

Triphenylphosphinsulfid. Dargestellt aus Triphenylphosphin und Schwefel⁶⁾. Umkristallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 158°.

Triphenylphosphinselenid. Dargestellt aus Triphenylphosphin und Selen⁷⁾. Umkristallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 185—186°.

Triphenylphosphin-phenylimid. Dargestellt aus Triphenylphosphin und Phenylazid⁸⁾. Umkristallisiert aus Äther. Schmelzpunkt 133°.

Triphenylarsinoxyd. Das Hydrat wurde bei 130° entwässert und aus Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 190—191° (über P_2O_5 getrocknet).

¹⁾ J. W. WILLIAMS u. J. M. FOGELBERG, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 1356.

²⁾ F. KRAFT u. W. VORSTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 26 (1893), 2820.

³⁾ K. LEDERER, Liebigs Ann. Chem. 391 (1912), 342.

⁴⁾ R. H. PICKARD u. J. KENYON, J. chem. Soc. [London] 89 (1906), 264.

⁵⁾ A. MICHAELIS u. H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229 (1885), 306.

⁶⁾ A. MICHAELIS u. H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229 (1885), 307.

⁷⁾ A. MICHAELIS u. H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. 229 (1885), 308.

⁸⁾ H. STAUDINGER u. J. MEYER, Helv. chim. Acta 2 (1919), 643.

Triphenylarsinoxyd-monohydrat. Aus dem Dichlorid und verdünntem Ammoniak¹⁾. Umkristallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 115—116° (unter Abgabe von Wasser). Wurde bisher als $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ formuliert.

Triphenylarsinhydroxychlorid. MICHAELIS²⁾ stellte die Verbindung durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Triphenylphosphin in Chloroform dar; diese Methode kann natürlich nur die gewünschte Verbindung geben, wenn das Chloroform feucht ist. Die Verbindung wurde für die vorliegende Untersuchung folgendermaßen dargestellt: Das Dichlorid wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Abkühlen erhält man reichliche Ausscheidung von Kristallen des Hydroxychlorids. Umkristallisation aus Dioxan. Schmelzpunkt 171°.

Tri-p-tolylstibinoxyd. Bei der Darstellung nach MICHAELIS³⁾ wurde eine Verbindung mit der gewünschten Zusammensetzung, aber mit dem Schmelzpunkt 270° erhalten (nach Umkristallisation aus Benzol). Der von MICHAELIS angegebene Schmelzpunkt 223° bezieht sich auf das Hydrat (Dihydroxyd), das beim Schmelzen oder Trocknen im Exsikkator leicht das Wassermolekül abgibt. Die Verbindung wurde auch nach KAUFMANN⁴⁾ aus Tri-p-tolylstibin und Wasserstoffperoxyd dargestellt. Die Verbindung mit dem Schmelzpunkt 223° ist von KAUFMANN richtig als Dihydroxyd bezeichnet worden; nach unserer Erfahrung erhält man jedoch in der Regel auch bei dieser Methode direkt das Oxyd mit dem Schmelzpunkt 270°. Die Verbindung ist praktisch unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, jedoch etwas löslich in heißem Benzol und Dioxan.

Analyse: Gef. 62,0% C, 5,19% H; 61,6% C, 5,17% H.
Ber. 61,5% C, 5,10% H.

Molekulargewichtsbestimmung (nach RIECHE): 23,09 mg in 3,516 g Benzol; Siedepunktserhöhung 0,032°. $M = 528$ (ber. 411). Nach der osmotischen Methode von BARGER wurde weiter gefunden, daß das Molekulargewicht zwischen 400 und 600 liegt. In Anbetracht der geringen Löslichkeit der Verbindung ist die Übereinstimmung mit dem berechneten Molekulargewicht als befriedigend zu bezeichnen.

Triphenylstibinhydroxychlorid. Durch Hydrolyse des Dichlorids⁵⁾. Umkristallisiert aus Benzol. Schmelzpunkt 218°.

Triphenylstibinsulfid. Dargestellt nach KAUFMANN⁶⁾. Umkristallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 119°. Die benzolischen Lösungen trüben sich allmählich wegen Zersetzung in Schwefel und Triphenylstibin. Die Dipolmessungen wurden deshalb so schnell wie möglich nach der Zubereitung der Lösungen vorgenommen.

Dipolmessungen (vgl. S. 253)

Die meisten der hier untersuchten Verbindungen sind in dipolfreien Lösungsmitteln ziemlich schwerlöslich, weshalb die Konzentration der Lösungen nur

¹⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **321** (1902), 164.

²⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **321** (1902), 162.

³⁾ A. MICHAELIS u. U. GENZKEN, Liebigs Ann. Chem. **242** (1887), 174.

⁴⁾ L. KAUFMANN, D. R. P. 360913.

⁵⁾ G. T. MORGAN, F. M. MICKLETHWAIT u. G. S. WHITBY, J. chem. Soc. [London] **97** (1910), 37.

⁶⁾ L. KAUFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908), 2764.

innerhalb enger Grenzen variiert werden konnte. Bei der Berechnung der Dipolmomente wurde die Atompolarisation zu 15% der Elektronenpolarisation ($= 8-15 \text{ cm}^3$) gesetzt; nach der Formel von COOP und SUTTON soll die Atompolarisation bei Verbindungen von diesem Typus ($\mu \sim 4$) etwa 10 cm^3 sein, d. h., die Berechnung nach WOLF gibt in diesem Falle Werte der richtigen Größenordnung. Für eine Verbindung — das Triphenylstibinhydroxychlorid —, die von demselben Typus wie die in der vorhergehenden Abhandlung untersuchten Verbindungen ist, ist die Atompolarisation jedoch wahrscheinlich größer ($\sim 30 \text{ cm}^3$). Es wurde für diese Verbindung P_{A+O} gleich dem Mittelwert aus den P_{A+O} -Werten für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ gesetzt.

Diphenylselenoxyd

Benzol, 25°

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,003766	2,3850	0,8786	1,4747	473,9	54,6	419,3
0,002970	2,3604	0,8776	1,4745	472,3	54,8	417,5
0,002431	2,3445	0,8768	1,4745	475,5	56,7	418,8
0,002038	3,3327	0,8761	1,4743	478,9	54,9	420,0
0	2,2725	0,8738	1,4737	—	—	420
$P_{A+O}^\infty = 420$				$\mu' = 4,50 \pm 0,05$		
$P_O^\infty = 412$				$\mu = 4,44$		

Di-p-tolyltelluroxyd

Dioxan, 40°

x_1	ϵ^{40}	d_4^{40}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,002381	2,2429	1,0132	1,3992	395	83	312
0,001170	2,2179	1,0127	1,3989	403	83	320
0	2,1924	1,0121	1,3985	—	—	—
$P_{A+O}^\infty = 316$				$\mu' = 4,01 \pm 0,05$		
$P_O^\infty = 304$				$\mu = 3,93$		

Triphenylphosphinoxyd

Benzol, 25°

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,009700	2,5586	0,8826	1,4776	478,6	81,2	397,4
0,007243	2,4830	0,8805	1,4765	477,4	80,0	397,4
0,007013	2,4745	0,8798	1,4764	476,8	81,8	395,0
0,005031	2,4171	0,8785	1,4760	477,4	82,8	394,6
0,003895	2,3833	0,8771	1,4752	478,5	81,7	396,8
0	2,2725	0,8738	1,4737	—	—	397
$P_{A+O}^\infty = 397$				$\mu' = 4,38 \pm 0,05$		
$P_O^\infty = 385$				$\mu = 4,31$		

Triphenylarsinoxyd-monohydrat
Benzol, 25°

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,002649	2,4044	0,8775	1,4748	785,8	86,8	699
0,001890	2,3658	0,8768	—	778,3	—	—
0,001305	2,3349	0,8765	—	745,5	—	—
$P_{A+O}^\infty = 699$ (höchster Wert)				$\mu' = 5,81 \pm 0,1$		
$P_O^\infty = 686$				$\mu = 5,75$		

Triphenylarsinhydroxychlorid
Dioxan, 40°

x_1	ϵ^{40}	d_4^{40}	n_∞	P	P_E
0,002358	2,4491	1,0151	—	(1587) ¹⁾	—
0,001718	2,3888	1,0133	1,2995	1714	88
0,0007997	2,3830	1,0127	—	1734	—
0	2,1924	1,0121	—	1750	—
$P_{A+O}^\infty = 1662$			$\mu' = 9,2 \pm 0,1$		
$P_O^\infty = 1650$			$\mu = 9,2$		

Tri-p-tolylstibinoxyd
Benzol, 25°

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,002876	2,2833	0,8779	151,5
0,001690	2,2803	0,8761	165,6
0	2,2725	0,8738	180
$P_O^\infty = 80$ ($P_{E+A} \sim 100$)			$\mu = 2,0 \pm 0,1$

Tri-p-tolylstibinoxyd
Dioxan, 40°

x_1	ϵ^{40}	d_4^{40}	P
0,002738	2,2019	1,0160	192,5
0,001714	2,1946	1,0145	192,5
0,001282	2,1918	1,0141	199,6
0	2,1822	1,0127	205
$P_O^\infty = 105$ ($P_{A+E} \sim 100$)			$\mu = 2,3 \pm 0,1$

1) Übersättigte Lösung.

Triphenylstibinhydroxychlorid

Dioxan, 40°

x_1	ϵ^{40}	d_4^{40}	n_∞	P	P_E
0,003168	2,2305	1,0166	1,4001	257,8	91,2
0,002108	2,2186	1,0148	1,3995	267,5	92,5
0,001245	2,2105	1,0134	—	298,7	—
0	2,1924	1,0121	—	292,0	—
$P_O^\infty = 172 [P_{E+A} \sim 120^1]) \quad \mu = 2,96 \pm 0,05$					

Triphenylstibinsulfid

Benzol, 25°

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{A+O}
0,005564	2,5237	0,8844	1,4771	704,8	96,1	608,7
0,004348	2,4707	0,8822	1,4763	716,4	94,7	621,7
0,002283	2,3734	0,8781	1,4751	710,0	95,9	614,1
$P_{A+O}^\infty = 615 \quad \mu' = 5,45 \pm 0,1$						
$P_O^\infty = 600 \quad \mu = 5,40$						

Zusammenfassung

Die höheren Isologen der Sulfoxyde und Aminoxyde, d. h. die Selenoxyde, Telluroxyde, Phosphinoxyde und Arsinoxyde, haben sehr große Dipolmomente und enthalten deshalb eine semipolare Bindung. Dasselbe gilt den Verbindungen $(C_6H_5)_3PS$, $(C_6H_5)_3PSe$, $(C_6H_5)_3PNC_6H_5$ und $(C_6H_5)_3SbS$. Ein abweichendes Verhalten zeigt das Tri-p-tolylstibinoxyd.

Die Hydrate des Triphenylphosphinoxyds und Triphenylarsinoxyds haben noch größere Dipolmomente als die wasserfreien Oxyde. Sie sind deshalb nicht Dihydroxyde wie die Verbindung $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ (vgl. die vorhergehende Abhandlung), sondern sie enthalten ein lose gebundenes Wassermolekül, das wahrscheinlich mittels eines Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom des Oxyds gebunden ist.

Für die Verbindung $(C_6H_5)_3As(OH)Cl$ wurde ein sehr großes Dipolmoment (9,2 D) gefunden, was durch Resonanzformeln erklärt wird. Die Verbindung enthält das Chloratom nicht direkt an Arsen gebunden. Dagegen hat die Verbindung $(C_6H_5)_3Sb(OH)Cl$ nur ein kleines Dipolmoment (2,96 D); in ihr ist sowohl die Hydroxylgruppe als auch das Chloratom direkt an das Zentralatom gebunden.

¹⁾ Mittelwert aus den P-Werten für $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1942.

Zur Chemie der metallorganischen Blei- und Zinnverbindungen

Von K. A. JENSEN und N. CLAUSON-KAAS

1. Die Dissoziation von Hexacyclohexyldiplumban

Die höheren Isologen des Kohlenstoffs im periodischen System verhalten sich bezüglich der Bildung von freien Radikalen anscheinend grundsätzlich anders als der Kohlenstoff. Hexaphenyldistannan und Hexaphenyldiplumban scheinen zwar in sehr verdünnten Lösungen weitgehend dissoziiert zu sein, aber die Lösungen sind farblos. Stark gefärbte, im festen Zustand paramagnetische freie Radikale, die dem Tribiphenylmethyl und dem Tris-p-nitrophenyl ethyl analog wären, sind bei den Silicium-, Zinn- und Bleiverbindungen nicht bekannt. Allerdings kennt man nur wenige kernsubstituierte Verbindungen von diesem Typus.

Es wird gewöhnlich angenommen, daß die Verbindungen vom Typus $R_3Pb-PbR_3$ in Lösung zu freien Radikalen R_3Pb dissoziieren. Um diese Frage zu untersuchen, wurde das Hexacyclohexyldiplumban $(C_6H_{11})_3Pb-Pb(C_6H_{11})_3$ magnetochemisch untersucht. Diese Verbindung ist im Gegensatz zum fast farblosen Hexaphenyldiplumban ausgesprochen goldgelb und soll nach den Angaben von KRAUSE¹⁾ schon in ziemlich konzentrierten Lösungen monomolekular sein. Die Lösungen addieren Sauerstoff unter Bildung eines Oxyds und Jod unter Bildung von Tricyclohexylbleijodid.

Nach den kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen von KRAUSE ist diese Verbindung in 0,2%iger benzolischer Lösung vollständig dissoziiert ($M = 455$, ber. 452), in 0,5%iger Lösung beträgt die Dissoziation aber nur etwa 30%. Die Bestimmung der Dissoziationsgrade nach dieser Methode ist nicht besonders genau; daß die Verbindung dissoziiert ist, kann aber kaum bezweifelt werden. Auch bei anderen Verbindungen von diesem Typus ist eine Disso-

¹⁾ E. KRAUSE, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 (1921), 2060. — E. KRAUSE u. A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937. S. 375.

ziation nachgewiesen worden¹⁾. Bei eigenen Bestimmungen haben wir für die Dissoziation in etwa 0,5%iger Lösung ähnliche Werte gefunden wie KRAUSE.

Die Löslichkeit beträgt nach unseren Bestimmungen 1,4% in Benzol und 1,6% in Chloroform bei 30° (die von KRAUSE gefundenen Werte konnten nicht bestätigt werden). Bei den anderen untersuchten Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Amine, Ester usw.) war die Löslichkeit kleiner. Da die Verbindung also nur in etwa 1%iger Lösung untersucht werden kann und die Dissoziation in dieser Lösung nur unvollständig ist, genügt die GOUYSsche Methode in der gewöhnlichen Ausführung nicht, um einen Paramagnetismus der gelösten Moleküle nachzuweisen. FREED und KASPER haben aber eine Modifikation der GOUYSschen Methode angegeben²⁾, die viel empfindlicher ist und die Vorteile einer wahren Nullmethode besitzt. Bei dieser wird die Lösung direkt gegen das Lösungsmittel gemessen, so daß Meßfehler bei der Bestimmung der Stromstärke und der Suszeptibilität des reinen Lösungsmittels ausgeschaltet werden. Nach dieser Methode wird die Lösung im Meßrohr mit dem reinen Lösungsmittel überschichtet und im Magnetfeld so angebracht, daß die Grenzfläche sich bei H_{\max} befindet; der unterste Teil der Lösung und der obere Teil des Lösungsmittels befinden sich im feldfreien Raume. Die Messung wird sonst in üblicher Weise vorgenommen. Sie ergibt direkt $\Delta\kappa$ — den Unterschied in Suszeptibilität zwischen Lösung und Lösungsmittel — wenn eine Korrektur für die Ungleichmäßigkeit des Glases des Meßröhrchens angebracht wird. Um diese Korrektur von unkontrollierbaren Einflüssen beim Abnehmen und Aufhängen des Meßrohres unabhängig zu machen, haben wir sie so bestimmt, daß wir nach der Messung durch schwache Erwärmung eine Mischung der beiden Schichten hervorgerufen und eine neue Messung bei derselben Feldstärke vorgenommen haben. In dieser Weise ausgeführt gibt die Messung Änderungen der Kraftwirkungen ΔK , die auf etwa 0,003 Dyn (entsprechend 3 γ) reproduzierbar sind. Bei unseren Versuchen (Feldstärke 6780 Örsted; Querschnitt des Meßrohres 0,1225 cm²) entspricht dies für $\Delta\kappa$ einer Genauigkeit von $0,001 \cdot 10^{-6}$. Um diese Genauigkeit zu erreichen, ist es jedoch notwendig, Luftströmungen völlig auszuschließen; wir haben deshalb die Messungen nur bei Zimmertemperatur ausgeführt.

¹⁾ E. KRAUSE u. G. G. REISSAUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 55 (1922), 894. — L. S. FOSTER, W. M. DIX u. I. J. GRUNTFEST, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 1685.

²⁾ S. FREED u. CH. KASPER, Physical Rev. 36 (1930), 1002.

Bei Untersuchung von Lösungen von Hexacyclohexyldiplumban in Benzol und in Chloroform ergab sich, daß die Massenssuszeptibilität der Lösungen und des Lösungsmittels innerhalb der Versuchsgenauigkeit identisch sind. Es läßt sich daraus berechnen, daß die Dissoziation zu paramagnetischem Tricyclohexylblei höchstens 10% betragen kann. Nun scheint es aber nach den kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, als ob die Dissoziation wesentlich größer ist. Um diese Unstimmigkeit zu erklären, muß man entweder annehmen, daß die Dissoziation zu diamagnetischen Molekülen führt oder aber daß die Molekulargewichtsbestimmungen aus unbekannten Gründen falsche Werte geben. Diamagnetische Teilstücke würden dann gebildet werden, wenn die Dissoziation der Verbindungen vom Typus $R_3Pb-PbR_3$ nicht zu freien Radikalen, R_3Pb , sondern zu den Verbindungen R_4Pb und R_2Pb führt. Gegen diese Annahme läßt sich jedoch einwenden, daß die Umsetzung zwischen Hexacyclohexyldiplumban und Jod quantitativ zu Tricyclohexylbleijodid führt; andernfalls müßte man annehmen, daß die Hexaverbindung schneller mit Jod reagiert als die Verbindung R_2Pb , was wohl wenig wahrscheinlich ist. Somit bleibt hier eine Unstimmigkeit bestehen, die noch aufzuklären ist.

Experimentelles

Hexacyclohexyldiplumban („Tricyclohexylblei“) wurde nach den Angaben von KRAUSE dargestellt. Aus 40 g Cyclohexylbromid wurde 11,7 g aus Benzol umkristallisierte Substanz (= 31%) erhalten. Die Kristalle zersetzen sich bei 198–199° unter Schwarzfärbung (KRAUSE: 195°). Analyse: Titrationsen mit Jodlösung gaben für das Äquivalentgewicht die Werte 451 und 452 (berechnet 456).

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch): 0,0770 g Substanz in 13,2 g Benzol (0,582%), $\Delta = 0,044^\circ$; $M = 675$ (ber. 912), $\alpha = 0,35$. Der Gefrierpunkt wesentlich konzentrierterer Lösungen konnte nicht untersucht werden, da der Stoff vorher auskristallisierte.

Löslichkeit: 100 g Benzol lösen bei 30° 1,4 g Substanz (1,35–1,37–1,41–1,41). 100 g Chloroform lösen bei 30° 1,6 g Substanz (1,66–1,64–1,57). Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde die Lösung im Dunkeln und unter Abschluß von Luft rotiert. Bei einigen der Bestimmungen wurde die Substanz bei höherer Temperatur völlig gelöst, dann die Lösung auf 30° abgekühlt, geimpft und 2 Stunden bei 30° rotiert. Die Werte schwanken bei der Chloroformlösung etwas wegen der Zersetzlichkeit der Substanz in gelöstem Zustand. Die von KRAUSE gefundenen Werte (2,28 g in 100 g Benzol und 1,27 g in 100 g Chloroform) sind jedoch mit unseren Beobachtungen nicht vereinbar.

Magnetische Messung. Unsere Meßtechnik war eine ähnliche wie die im DANZIGER Laboratorium benutzte. Über die Ausführung der Messungen nach

FREED und KASPER vgl. oben. Die verwendete Methode zur Bestimmung der Röhrenkorrektur ist nur bei Flüssigkeiten mit einander naheliegenden Dichten anwendbar, da sonst keine Mischung beim Erwärmen zu erreichen ist; sie konnte z. B. noch einigermaßen bei Benzol-Alkohol, nicht aber bei Brombenzol-Benzol verwendet werden. Die Grenzfläche zwischen der Lösung und dem Lösungsmittel war deutlich zu sehen und hielt sich mehrere Stunden scharf.

Die angegebenen Zahlen der Suszeptibilität sind bei der Feldstärke 6780 Örsted bestimmt. Querschnitt des Meßrohres $0,1225 \text{ cm}^2$.

Für Hexacyclohexyldiplumban wurde bei 291° absolut $\chi_g = -0,538 \cdot 10^{-6}$ (feldstärkenunabhängig) entsprechend $\chi_{\text{Mol}} = -492 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Nach den PASCAL'schen Atominkrementen ($\text{Pb}^{\text{III}} \sim \text{Pb}^{\text{II}}$) berechnet man $\chi_{\text{Mol}} = -501 \cdot 10^{-6}$.

Lösungen von Hexacyclohexyldiplumban:

Lösungsmittel	Benzol	Benzol	Benzol	Chloroform	Chloroform
Konzentration (%) .	0,538	0,898	0,898	1,102	1,102
$d_{\text{Lös.}}/d_{\text{L.mittel}}$	1,0024	1,0048	1,0048	1,0006	1,0006
T°	291	287	291	290	291
Gewichtsänderung(mg)	— 0,0020	— 0,0005	+ 0,0026	— 0,0023	— 0,0035

Die Lösungen haben innerhalb der Versuchsgenauigkeit dieselbe Suszeptibilität wie das Lösungsmittel. Für die erste Lösung, für die α zu etwa 0,35 gefunden wurde, berechnet man die Gewichtsänderung zu $-0,013 \text{ mg}$ unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation zu Tricyclohexylblei führt. Wenn für die beiden anderen Lösungen $\alpha = 0,2$ gesetzt wird, berechnet man Gewichtsänderungen von 0,014 und $0,032 \text{ mg}^1$). Für $\alpha = 0,1$ und $\alpha = 0,05$ sind die entsprechenden Werte 0,007 und $0,016 \text{ mg}$, bzw. $0,0036$ und $0,006 \text{ mg}$. Aus den magnetischen Messungen kann deshalb geschlossen werden, daß die Dissoziation zu Tricyclohexylblei in diesen Lösungen nicht mehr als 10% beträgt.

Die Berechnung der angeführten Werte geschah in folgender Weise:

Für das paramagnetische Molekül $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ ($M = 456$) ist die magnetische Suszeptibilität pro Gramm bei Zimmertemperatur $(1270 : 456) \cdot 10^{-6} = 2,78 \cdot 10^{-6}$. Für eine Lösung von Hexacyclohexyldiplumban gilt demnach:

$$\chi'_g \cdot 10^6 = (1 - x) \cdot \chi''_g \cdot 10^6 + \alpha \cdot x \cdot 2,78 - (1 - \alpha) \cdot x \cdot 0,538,$$

wenn sich in 1 g Lösung $x \text{ g}$ Substanz befindet und χ'_g und χ''_g die Massensuszeptibilitäten der Lösung und des Lösungsmittels sind. χ''_g wurde für Benzol zu $-0,702 \cdot 10^{-6}$ und für Chloroform zu $-0,588 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Durch Multiplikation von χ'_g mit dem spezifischen Gewicht der Lösung ergibt sich $\kappa_{\text{Lösung}}$ und daraus die Gewichtsänderung nach der Formel $K = 0,5 \cdot H_{\text{max}}^2 \cdot A \cdot \Delta\kappa$, wo K die Kraftwirkung in Dyn, A der Querschnitt des Rohres, und $\Delta\kappa$ der Unterschied der Volumensuszeptibilitäten der Lösung und des Lösungsmittels bedeuten.

¹⁾ Aus den kryoskopischen Messungen von KRAUSE kann keine Massenwirkungskonstante berechnet werden, man kann jedoch schätzen, daß α in 1%iger Lösung kaum kleiner als 0,2 sein wird.

2. Über das Diphenylzinn

Die Organoverbindungen des zweiwertigen Zinns und Bleis zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit und Farbigkeit (Zinnverbindungen gelb, Bleiverbindungen rot) aus. Nach der Formel dieser Verbindungen besteht die Möglichkeit, daß sie ein (eventuell teilweise) entkoppeltes Elektronenpaar enthalten, so daß sie als freie Radikale aufzufassen sind:



Wenn die letzte Formel von Bedeutung ist, müßten die Verbindungen paramagnetisch sein bzw. eine kleinere diamagnetische Suszeptibilität als die berechnete besitzen.

Nach beiden Formeln sollen die Moleküle gewinkelt sein — im Gegensatz zu den Alkylverbindungen der Elemente der zweiten Gruppe (Cd- und Hg-Dialkyle), deren Moleküle linear sind.

Es war unsere Absicht, diese Frage sowohl an den Blei- wie an den Zinn-diarylen zu untersuchen. Wir begegneten aber bei der Isolierung definierter Präparate so großen Schwierigkeiten, daß die Aufgabe nur teilweise gelöst werden konnte. Das Diphenylzinn soll nach KRAUSE und BECKER¹⁾ (Darstellung aus Phenylmagnesiumbromid und SnCl₂) bei 126—130 zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 205° zersetzt. Das von CHAMBERS und SCHERER²⁾ aus (C₆H₅)₂SnBr₂ und Natrium in flüssigem Ammoniak erhaltene Diphenylzinn schmolz aber nicht, sondern es zersetzte sich bei 206°. Wir haben die Verbindung mehrmals nach beiden Methoden dargestellt; unsere Erfahrungen decken sich am ehesten mit denen von CHAMBERS und SCHERER. Nach der GRIGNARD-Methode erhaltenes Diphenylzinn hatte zwar einen niedrigen Schmelzpunkt, es war aber ganz unmöglich, einen scharfen und reproduzierbaren Schmelzpunkt zu finden; die Präparate schmolzen unscharf und zwar bald niedriger, bald höher als von KRAUSE angegeben ist. Es scheint, als ob die Schmelzpunkte höher liegen, je reiner die Präparate sind. Die nach CHAMBERS und SCHERER dargestellten Präparate verhielten sich ganz ähnlich, und wir haben nach dieser Methode auch Präparate erhalten, die ohne zu schmelzen sich etwas über 200° zersetzten. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß das Diphenylzinn keinen Schmelzpunkt hat, und daß die schmelzbaren Präparate eine Verunreinigung enthalten; als solche kommt z. B. bei der GRIGNARD-Reaktion ge-

¹⁾ E. KRAUSE u. R. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 53 (1920), 173.

²⁾ R. F. CHAMBERS u. P. SCHERER, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926), 1054.

bildetes Diphenyl in Betracht. Das Diphenylzinn ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen überaus leicht löslich und zerfließt z. B. bei Gegenwart von Benzoldampf; eine Verunreinigung mit Spuren eines nichtflüchtigen, aromatischen Kohlenwasserstoffes vermag deshalb die Schmelzpunktanomalien des Diphenylzinns zu erklären. KRAUSE und BECKER geben an, daß ihr Diphenylzinn direkt analysenrein erhalten wurde. Unsere nach ihrer Methode dargestellten Präparate enthielten aber sämtlich zu wenig Zinn. Da die Präparate klar löslich in Benzol waren, kommt $(C_6H_5)_2SnO$ als Verunreinigung nicht in Betracht; auch die Verbindungen $(C_6H_5)_4Sn$ und $(C_6H_5)_6Sn_2$ dürften nach der Darstellungsweise bis auf Spuren ausgeschlossen sein. Da die Präparate halogenfrei waren, ist es deshalb wahrscheinlich, daß die Verunreinigung ein Kohlenwasserstoff war. Die nach CHAMBERS und SCHERER erhaltenen Präparate enthielten dagegen durchweg zu viel Sn. Leider läßt sich die Verbindung nicht umkristallisieren. Sie ist in organischen Lösungsmitteln entweder zu leicht löslich (z. B. in Benzol) oder zu schwer löslich (z. B. in Alkohol); auch die Anwendung eines Gemisches von Benzol und Alkohol führte nicht zum Ziel. Sie läßt sich durch Lösen in Benzol oder besser Essigäther und Fällern mit absolutem Alkohol etwas reinigen, eine völlige Reinigung war aber nicht zu erreichen.

In Übereinstimmung mit KRAUSE finden wir, daß die Verbindung sich schnell polymerisiert und nur unmittelbar nach der Darstellung monomolekular ist. Die Polymerisation kann aber unseres Erachtens die wechselnden Schmelzpunkte der Präparate nicht erklären. Der Schmelzpunkt und auch andere Eigenschaften, wie z. B. die Löslichkeit, werden von der fortschreitenden Polymerisation nicht berührt.

Im übrigen stimmen die Eigenschaften unserer Präparate gut mit der Beschreibung von KRAUSE und BECKER; nur waren die Präparate in Übereinstimmung mit den Angaben von CHAMBERS und SCHERER nicht besonders luftempfindlich.

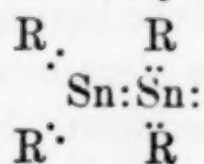
Die magnetische Messung ergab für das Diphenylzinn $\chi_g = -0,506 \cdot 10^{-6}$ und $\chi_{Mol} = -138 \cdot 10^{-6}$. In benzolischer Lösung wurde $\chi_g = -0,508 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Aus den Atominkrementen ($Sn \sim -35$) berechnet sich $\chi_{Mol} = -134 \cdot 10^{-6}$. Paramagnetische Zustände des Moleküls kommen deshalb nicht in Frage. Dieses Ergebnis wird von dem Umstand, daß unsere Präparate nicht analysenrein waren, nicht beeinflusst. Dagegen wird die Deutung der Dipolmessungen dadurch erschwert.

Es ergibt sich aus den Dipolmessungen, daß das Dipolmoment des Diphenylzinns jedenfalls nur klein ist, und es fragt sich, ob die Verbindung nicht in Wirklichkeit dipolfrei ist. Wenn das gefundene Moment durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird, müßte diese jedoch ein sehr großes Dipolmoment besitzen ($\sim 5-6$ D). Als Verunreinigungen kommen aber wahrscheinlich nur Diphenyl ($\mu = 0$) und ähnliche Verbindungen in Frage; die Verbindung $(C_6H_5)_2SnO$, die vielleicht ein recht großes Dipolmoment besitzt, ist in Benzol unlöslich. Ferner haben wir bei der Untersuchung fünf verschiedener Präparate, die teils nach KRAUSE und BECKER, und teils nach CHAMBERS und SCHERER dargestellt waren, recht gut übereinstimmende Werte des Dipolmoments ($\mu = 1,00$ bis $1,17$ D) gefunden.

Bei der Berechnung wurde die Summe aus der Atom- und der Elektronenpolarisation (P_{A+E}) gleich der Molekularrefraktion für die D-Linie (berechnet aus den Atomrefraktionen) gesetzt. Da die Verbindung rein homöopolare Bindungen enthält, besteht kein Grund anzunehmen, daß die Atompolarisation ungewöhnlich groß sei (vgl. S. 259). Selbst wenn ein etwas größerer Wert eingesetzt wird, bekommt man ein endliches Dipolmoment.

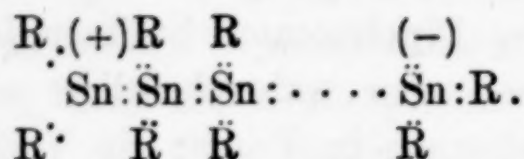
Aus den Messungen kann deshalb mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, daß das Diphenylzinn ein endliches Dipolmoment besitzt und demnach gewinkelt ist.

Die oben angeführten Werte des Dipolmoments wurden für monomere Moleküle berechnet. Bemerkenswerterweise sind die Werte unabhängig davon, ob die Verbindung sofort nach der Darstellung oder erst nach längerer Zeit gemessen wird. Wie man leicht aus der Formel zur Bestimmung der Molekularpolarisation eines gelösten Stoffes ersehen kann, ist die Polarisation des n -fach polymerisierten Zinndiphenyls demnach annähernd n -mal die des unpolymerisierten. Für das n -fach polymerisierte Diphenylzinn ist das Dipolmoment also \sqrt{n} -mal so groß wie die oben angeführten Werte. Hieraus lassen sich einige Schlußfolgerungen bezüglich der Konstitution der polymerisierten Moleküle ziehen. Eine Polymerisation nach dem Schema:



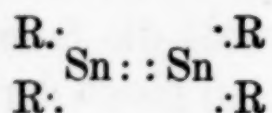
kommt nicht in Frage, da ein derartiges Molekül ein großes Dipolmoment haben würde; die Bindung zwischen den Zinnatomen ist eine „semipolare Bindung“, da die beiden Elektronen der Bindung von dem einen Zinnatom geliefert werden, und es ist bekannt, daß

Verbindungen mit semipolaren Bindungen (wie Aminoxyde, Sulfoxyde usw.) Dipolmomente von der Größenordnung 4—5 D besitzen. Bei fortschreitender Polymerisation würde das Dipolmoment noch größer werden:



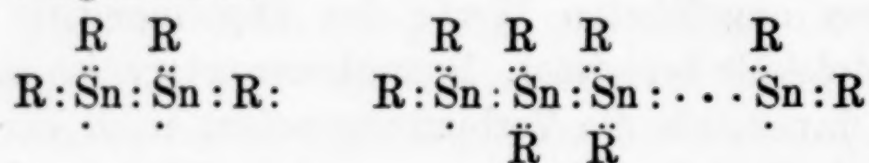
Die beiden Enden des Moleküls könnten sich zwar gegenseitig ab-sättigen unter Bildung ringförmiger Moleküle; diese würden aber das Dipolmoment Null besitzen.

Die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen den Zinn-atomen:



kommt ebenfalls nicht in Frage; denn ein derartiges Molekül würde das Dipolmoment Null besitzen; außerdem könnte die Polymeri-sation nur bis zur dimeren Verbindung gehen. Eine Verbindung der angegebenen Konstitution würde wahrscheinlich auch ein farbloser und oxydationsbeständiger Körper, ähnlich wie das Tetraphenyl-äthylen, sein.

Für die Formulierung der polymeren Moleküle gibt es aber noch eine weitere Möglichkeit:



In diesen Formeln müssen die ungepaarten Elektronen anti-parallele Spins besitzen, da das Diphenylzinn diamagnetisch ist. Die Verbindungen schließen sich aber dadurch den organischen „Biradi-kaloiden“ an, die eine derartige Konstitution besitzen¹⁾. Die Farbig-keit und Reaktionsfähigkeit der Zinndialkyle sind mit dieser For-mulierung in guter Übereinstimmung. Auch die Assoziation scheint durch diese Formulierung verständlich [vgl. die dimeren Nitroso-verbindungen, für die eine ähnliche Formulierung befürwortet wurde²⁾]. Über das Dipolmoment eines derartigen polymeren Moleküls läßt sich in Einzelheiten nichts aussagen. Es ist aber gut denkbar, daß die R_2Sn -Gruppen völlig frei drehbar sind; wenn dies der Fall ist,

¹⁾ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Ver-bindungen, Berlin 1938, S. 119. — E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der Organi-schen Chemie, Berlin 1940, S. 295.

²⁾ K. A. JENSEN u. A. BERG, Liebigs Ann. Chem. 548 (1941), 110.

wird die Polarisierung eines n -fach polymerisierten Moleküls n -mal so groß wie die Polarisierung der einzelnen R_2Sn -Gruppen sein, was mit dem experimentellen Befund in Übereinstimmung ist.

Experimentelles

Darstellung

Nach KRAUSE und BECKER¹⁾. Es wurden 7 Darstellungen nach dieser Methode durchgeführt. Die Vorschrift wurde genau befolgt mit der Ausnahme, daß das Diphenylzinn durch Zentrifugieren anstatt durch Filtrieren isoliert wurde. In einigen Fällen fiel das Präparat ölig aus, wurde aber beim Dekantieren mit absolutem Alkohol fest. Im Aussehen und Eigenschaften stimmten die Präparate mit den Angaben von KRAUSE überein. Die trockenen Präparate waren jedoch im Dunkeln nicht besonders luftempfindlich (keine Gewichtszunahme bei 12-stündigem Stehen in Luft); benzolische Lösungen trübten sich dagegen bald an der Luft.

Die Präparate reduzieren sofort $AgNO_3$ zu metallischem Silber. Es wurde versucht, diese Reaktion für eine titrimetrische Bestimmung von $Sn(II)$ auszunützen. Die Resultate schwanken ziemlich stark, zeigen aber jedenfalls, daß die Hauptmenge des Zinns als zweiwertiges Zinn vorhanden ist.

Die Zinnbestimmungen wurden nach KRAUSE und BECKER ausgeführt.

Es erübrigt sich übrigens, auf die Darstellung näher einzugehen, da die Methode noch eingehender untersucht werden muß, um die Versuchsbedingungen festzulegen, unter welchen man analysenreine Präparate erhalten kann. Die für die Dipolmessungen benutzten Präparate hatte folgende Eigenschaften:

Präparat I. Schmelzpunkt: Sintern von 70° an, ganz geschmolzen erst bei 160° , Schwarzfärbung bei 215 – 220° . Analyse: $39,5\%$ Sn (ber. $43,4\%$). Molekulargewicht: 299 sofort nach der Darstellung, 608 nach 14 Stunden (ber. 273).

Präparat II. Aus der Mutterlauge des obigen Präparates durch weiteren Zusatz von absolutem Alkohol gefällt. Gef. $43,1\%$ Sn.

Präparat III. Schmelzpunkt 80 – 85° . Analyse: $39,2\%$ Sn. Molekulargewicht 10 Stunden nach der Darstellung: 482.

Präparat IV. Schmelzpunkt: Erweichen und partielles Schmelzen ab 60° , ganz geschmolzen erst bei 160° . Analyse: $41,0\%$ Sn. Molekulargewicht 10 Stunden nach der Darstellung: 484.

Nach CHAMBERS und SCHERER²⁾. [Das Tetraphenylzinn wurde nach POLIS³⁾, das Diphenylzinndibromid nach SMITH und KIPPING⁴⁾ dargestellt]. Die Präparate ähnelten im Aussehen und Eigenschaften den nach KRAUSE dargestellten, enthielten jedoch durchweg zu viel Sn (46 – 47%). Durch Lösen des Reaktionsproduktes (nach Abdampfen des Ammoniaks) in Äthylacetat und fraktionierte Fällung mit absolutem Alkohol wurde jedoch eine kleine Menge eines Präparates mit annähernd der richtigen Zusammensetzung erhalten:

Präparat V. Schmelzp.: Sintern bei 150 – 200° , kein vollständiges Schmelzen. Analyse: $43,5\%$ Sn, $50,7\%$ C, $3,74\%$ H (ber. $43,4\%$ Sn, $52,8\%$ C, $3,70\%$ H).

¹⁾ E. KRAUSE u. R. BECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 53 (1920), 177.

²⁾ R. F. CHAMBERS u. P. SCHERER, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926), 1054.

³⁾ A. POLIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 22 (1889), 2915.

⁴⁾ TH. SMITH u. F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] 103 (1913), 2034.

Dipolmessungen (vgl. S. 253)

Es gelangten zur Untersuchung die oben mit römischen Ziffern bezeichneten Präparate; sie waren sämtlich halogenfrei und klar löslich in Benzol. Die Präparate I, IV und V wurden sogleich nach der Darstellung, das Präparat II nach 48 Stunden und das Präparat III nach 1 Monat gemessen.

Dipolmessungen

Präparat	x_1°	ϵ^{22}	d_4^{25}	P	$P_0^{1)}$	μ
I	0,08300	2,4900	0,9752	92,4	28,4	1,17
I	0,05564	2,4193	0,9429	92,5	28,5	1,17
I	0,02710	2,3443	0,9094	91,1	27,5	1,15
II	0,01401	2,3035	0,8920	85,5	21,5	1,02
III	0,01306	2,2998	0,8907	83,9	19,9	0,98
IV	0,04447	2,3789	0,9278	90,1	26,1	1,13
V	0,01199	2,3010	0,8895	87,5	23,5	1,07
Benzol	—	2,2725	0,8738	—	—	—

Magnetische Messung

Präparat I: $\chi_g = -0,506 \cdot 10^{-6}$ bei 292° absolut (feldstärken-unabhängig). Für eine 24%ige, benzolische Lösung wurde bei 292° absolut $\chi_g = -0,655 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Für den gelösten Stoff berechnet sich daraus $\chi_g = -0,508 \cdot 10^{-6}$ (χ_g für Benzol $= -0,702 \cdot 10^{-6}$). Die Messung wurde sofort nach der Herstellung des Präparates ausgeführt.

Zusammenfassung

Durch eine magnetochemische Messung nach der Methode von FREED und KASPER wurde gezeigt, daß die Dissoziation von Hexacyclohexyl-di-plumban zu paramagnetischem Tricyclohexylblei in 0,5—1%iger Lösung 10% nicht übersteigen kann. Dies steht im Gegensatz zu den kryoskopischen Messungen, wonach die Dissoziation größer ist.

Diphenylzinn ist diamagnetisch. Es hat ein endliches Dipolmoment; das Molekül ist demnach gewinkelt. Es wird die Konstitution des polymerisierten Diphenylzinns diskutiert.

¹⁾ $P_{A+E} \sim R_D = 64$, wenn mit der Atomrefraktion des 4-wertigen Zinns G. GRÜTTNER u. E. KRAUSE, Ber. dtsh. chem. Ges. 50 (1927), 1802] gerechnet wird.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1942.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd

11. Mitteilung¹⁾

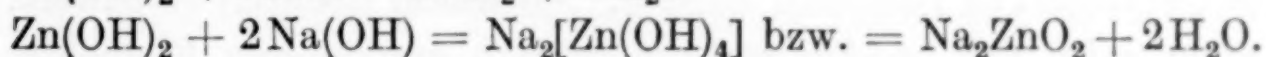
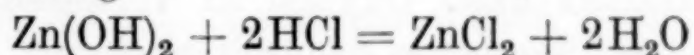
Das amphotere Verhalten einiger Sulfite bzw. Oxyde in verflüssigtem Schwefeldioxyd

VON GERHART JANDER UND HORSTMAR HECHT

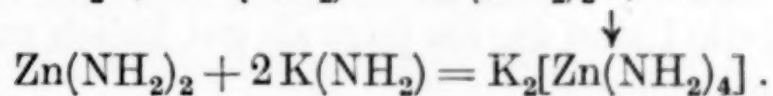
Mit 7 Abbildungen im Text

1. Vorbemerkung und Zusammenhang der Untersuchungen

Charakteristisch für das System der „Aquoverbindungen“ in wäßrigen Lösungen oder der „Ammonoverbindungen“ in verflüssigtem Ammoniak²⁾ ist das amphotere Verhalten einer Reihe von Hydroxyden bzw. Amiden. Berylliumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Zinkhydroxyd u. a. m. sind zwar in einem gewissen Bereich der $[H^+]$ in der Nähe des isoelektrischen Punktes in Wasser unlöslich, gehen aber bei steigender $[H^+]$ als Kationen, bei steigender $[OH^-]$ als Anionen in Lösung



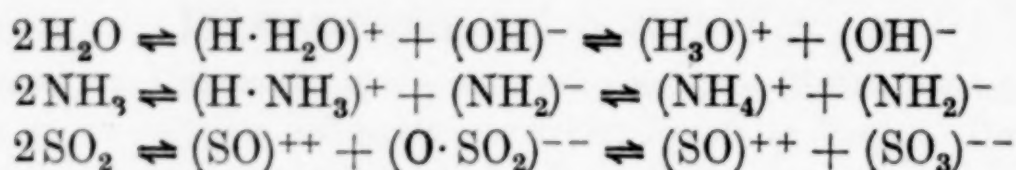
Ganz ähnlich ist das amphotere Verhalten des Zinkamids in wasserfreiem, flüssigem Ammoniak. Zinkjodid ist in diesem Lösungsmittel löslich, bei Zugabe von Kaliumamid fällt Zinkamid aus, welches durch einen Überschuß in Kaliumammonozinkat umgewandelt wird.



Die Analogie bei den Dissoziationsschemen für das reine Wasser, das flüssige Ammoniak und das verflüssigte, wasserfreie Schwefeldioxyd, durch welche die geringe Eigenleitfähigkeit der reinen Lösungsmittel zu erklären ist

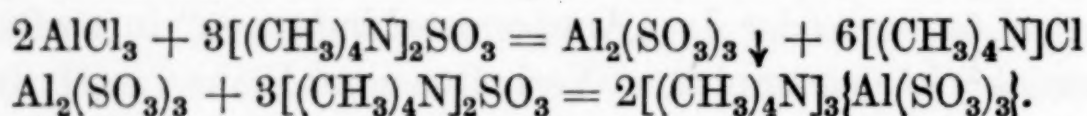
¹⁾ 7. Mitteilung: Naturwiss. 26 (1938), 779 u. 793; 8., 9. u. 10. Mitteilung: Z. physik. Chem. Abt. A 183 (1938), 121, 255 u. 277.

²⁾ E. C. FRANKLIN, The Nitrogen System of Compounds (American Chemical Society Monograph Series Nr. 68, New York 1935).



und die bisher beobachtete, auf dieser Grundlage beruhende, erstaunlich weitgehende Ähnlichkeit hinsichtlich der Chemie der in Wasser, Ammoniak und Schwefeldioxyd¹⁾ gelösten Substanzen, läßt auch ein amphoterer Verhalten einiger Sulfite bzw. Oxyde in dem „wasserähnlichen“ Lösungsmittel Schwefeldioxyd erwarten.

Und in der Tat fand man ein amphoterer Verhalten beim Aluminiumsulfid $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ ²⁾. Gibt man zu einer Auflösung von Aluminiumchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd eine Auflösung von Tetramethylammoniumsulfid — die Auflösung einer im „Sulfitosystem“ der Verbindungen stärker „basenanalogen“ Substanz — so fällt Aluminiumsulfid aus, welches beim schnellen, weiteren Zusatz eines größeren Überschusses an Tetramethylammoniumsulfid, ehe also Alterung des Aluminiumsulfids eingetreten ist, wieder aufgelöst wird.



Die angegebenen Molverhältnisse der miteinander reagierenden Substanzen wurden durch konduktometrische Titrations und Rücktitrationen mit dem Säureanalogon Thionylchlorid ermittelt.

Im folgenden soll nun von weiteren Untersuchungen über das amphotere Verhalten von Sulfiten bzw. Oxyden in verflüssigtem Schwefeldioxyd berichtet werden. Sie waren dadurch erschwert, daß viele Salze der im Aquosystem typisch amphoterer Elemente, wie z. B. Beryllium und Zink, eine recht geringe Löslichkeit in wasserfreiem, flüssigem Schwefeldioxyd aufweisen. Wenn man die Löslichkeit der Chloride in flüssigem Schwefeldioxyd betrachtet, so sind nur die nicht typisch salzartigen, mehr homöopolaren Chloride der Elemente der mittleren Gruppen des periodischen Systems stärker löslich. In Tabelle 1 sind die bis jetzt als gut löslich zu bezeichnenden Chloride zusammengestellt.

Tabelle 1
In flüssigem Schwefeldioxyd gut lösliche Chloride

BCl_3	CCl_4	
AlCl_3 (bei Zimmertemp.)	SiCl_4	PCl_5 (unter Solvolyse)
	TiCl_4	
GaCl_3	GeCl_4	AsCl_3
	SnCl_4	$\text{SbCl}_3, \text{SbCl}_5$

¹⁾ G. JANDER, Naturwiss. 26 (1938), 779 u. 793.

²⁾ G. JANDER u. H. IMMIG, Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937), 303.

Man kann nun bekanntlich Löslichkeiten von sonst unlöslichen Salzen durch Gittererweiterung herbeiführen, z. B. durch Einführung organischer Substituenten, entweder wie es bei den substituierten Ammoniumverbindungen der Fall ist (Ammoniumchlorid ist in flüssigem Schwefeldioxyd schwer, Tetramethylammoniumchlorid aber sehr leicht löslich!), oder auch durch Komplexbildung mit Basen wie z. B. Pyridin oder Chinolin. Bei den Zinksalzen wurden nun in dieser Richtung Versuche unternommen, da Zinkchlorid und auch das nach SÖDERBÄCK¹⁾ hergestellte, wasserfreie Zinkrhodanid keine merkliche Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd aufweisen. Es wurden Salze vom Typ $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ einerseits und $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$ andererseits hergestellt. Dabei stellte sich aber heraus, daß sich das Zinkchloridpyridin²⁾ $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und das Zinkchloridchinolin $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ nicht lösen bzw. daß sie sich zersetzen. Dagegen wurde beim $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$ sowie beim $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ eine gute Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd beobachtet. Allerdings mußte von einer Anwendung dieser Salze zur Untersuchung der amphoteren Eigenschaften des Zinks in flüssigem Schwefeldioxyd abgesehen werden, da durch den komplexen Charakter dieser Verbindungen Komplikationen und Überlagerungen anderer Effekte wahrscheinlich sind.

In verflüssigtem Schwefeldioxyd lösen sich z. B. die Acetylacetone des Berylliums und des Eisens sowie das basische, destillierbare Berylliumacetat. Die Lösung des Eisenacetylacetonats sieht rot aus. Setzt man jedoch zu den Auflösungen dieser drei Substanzen „basenanalogen“ Tetramethylammoniumsulfid, so tritt in keinem Falle eine Niederschlagsbildung ein. Die Metalle befinden sich also in nichtionogener Bindung, und die Auflösungen dieser ihrer Derivate eignen sich für das Studium der Amphoterie in flüssigem Schwefeldioxyd nicht.

2. Das amphotere Verhalten des 4-wertigen Zinns

Das wasserfreie Zinntetrachlorid SnCl_4 löst sich im flüssigen Schwefeldioxyd ohne solvolytische Zersetzung auf³⁾. Wird zu einer solchen Lösung von Zinntetrachlorid die Auflösung von Tetramethylammoniumsulfid in flüssigem Schwefeldioxyd oder auch festes Sulfid hinzugegeben, so fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich bei tiefer Temperatur (-60°C) und bei schnellem Zugabe und Um-

¹⁾ E. SÖDERBÄCK, Liebigs Ann. Chem. 419 (1919), 269.

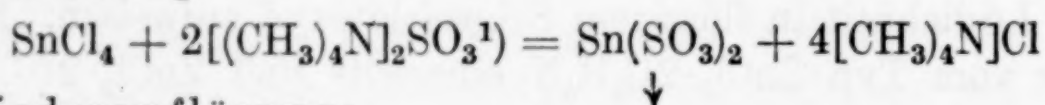
²⁾ W. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. 21 (1888), 1578.

³⁾ P. A. BOND u. H. T. BEACH, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926), 348.

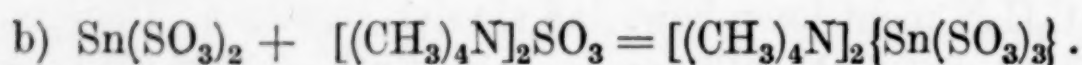
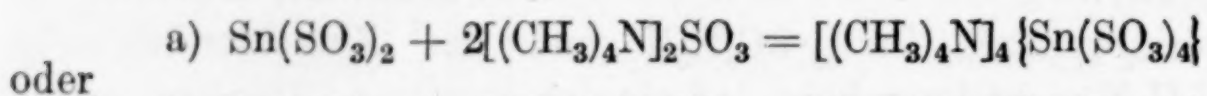
schütteln im Überschuß der basenanalogen Substanz wieder auflöst. Wird diese Lösung nun aber im Bombenrohr eingeschmolzen und auf Zimmertemperatur gebracht, so fällt zunächst ein klebrig-bröckeliger Niederschlag aus, der sich jedoch nach zweitägigem Stehen zum größten Teil abermals wieder auflöst.

Legt man bekannte Reaktionsschemata aus dem Aquosystem der Verbindungen zugrunde, so könnte man analog für den vorliegenden Fall folgende Vorgänge annehmen:

1. Ausfällung:



2. Wiederauflösung:



Die Zusammensetzung des Bodenkörpers wird nun wahrscheinlich nicht einem definierten Zinn(IV)-sulfid $\text{Sn}(\text{SO}_3)_2$ entsprechen, sondern von der Art $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{SO}_2$ oder $\text{SnO}_2 \cdot x\text{SO}_2$, also analog einem Oxydhydrat im Aquosystem zusammengesetzt sein. Bei der Wiederauflösung des Niederschlages kann sich ein Tetramethylammonium-Orthosulfidostannat (2a) oder ein -Metasulfidostannat (2b) bilden. Über die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Ausfällung und Wiederauflösung können Leitfähigkeitstitrationsentscheidungen.

Die Leitfähigkeitstitrationsversuche wurden mit einer Apparatur für visuelle Beobachtung²⁾ ausgeführt. Es wurde nach der Nullmethode gearbeitet. Das Leitfähigkeitsgefäß hatte die Ausführungsform wie sie Abb. 1 zeigt. Hierbei ist der Zutritt von Feuchtigkeit während der Titration praktisch ausgeschlossen. Das Leitfähigkeitsgefäß ist mit Zuleitungen für den Rührer *R*, die Elektroden *E* und die Bürette *B* versehen. Der Rührer ist in seinem oberen Teil durch einen Quecksilberschluß gegen die äußere Atmosphäre abgeschlossen. Außerdem befindet sich seitlich ein Ansatzstutzen *S* zum Einwurf fester Substanzen. Es wurde so verfahren, daß im Leitfähigkeitsgefäß das Zinntetrachlorid, welches in einem kleinen, dünnwandigen Röhrchen mit kapillarer Spitze eingewogen war (100—200 mg), vorgelegt wurde; das Tetramethylammonium-

¹⁾ Der Einfachheit halber ist die basenanaloge Substanz als normales Sulfid formuliert; die feste Substanz hat die Zusammensetzung des Pyrosulfids $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_5$, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird.

²⁾ G. JANDER u. O. PFUNDT, Leitfähigkeitstitrations- und Leitfähigkeitsmessungen. II. Auflage 1934. Stuttgart.

pyrosulfit wurde nun in fester Form anteilweise nach Wägung zugegeben. Titriert wurde bei -30°C . Die Leitfähigkeitskurve in Abb. 2 zeigt in ihrem ersten Teil einen steilen Anstieg der Leitfähigkeit, der dadurch bedingt ist, daß nach Gleichung 1 das schlecht leitende Zinntetrachlorid durch das gut leitende Tetramethylammoniumchlorid ersetzt wird. Ist die Fällung des Zinns beendet, so entsteht kein weiteres Tetramethylammoniumchlorid, sondern die Leitfähigkeit steigt nur noch schwächer, durch den wachsenden Überschuß der weniger gut leitenden basenanalogen Substanz, an. Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt, wie von der Gleichung 1 gefordert wird, beim Verbrauch von 2 Mol Basenanalogen auf 1 Mol Zinntetrachlorid.

Eine quantitative Wiederauflösung des Zinn-Niederschlags tritt bei dieser Arbeitsweise nicht ein, da bei der Langsamkeit der konduktometrischen Titration bereits Alterung des Niederschlages erfolgt. Um aber die hier obwaltenden stöchiometrischen Verhältnisse genauer kennenzulernen und zwischen den beiden aufgestellten Gleichungen 2a und 2b entscheiden zu können, wurde wie folgt vorgegangen. Nachdem in das Leitfähigkeitsgefäß wieder eine bestimmte Menge Zinntetrachlorid vorgelegt war, wurden rasch 5 Mol Basenanalogen auf 1 Mol SnCl_4 zugegeben, also bei Annahme von Gleichung 2a ein Überschuß von 1 Mol Tetramethylammoniumsulfid, bei Annahme von 2b ein Überschuß von 2 Mol Base. Der Überschuß an Tetramethylammoniumsulfid wurde dann mit Thionylchlorid, also einer „säureanalogen“ Substanz im Sulfitosystem der Verbindungen zurücktitriert. Das Thionylchlorid wurde aus einer 1 cm^3 -Mikrobürette mit einem kapillaren Ende in das Leitfähigkeitsgefäß gegeben. Wenn der Überschuß der Base nach der neutralisationsanalogen Reaktion

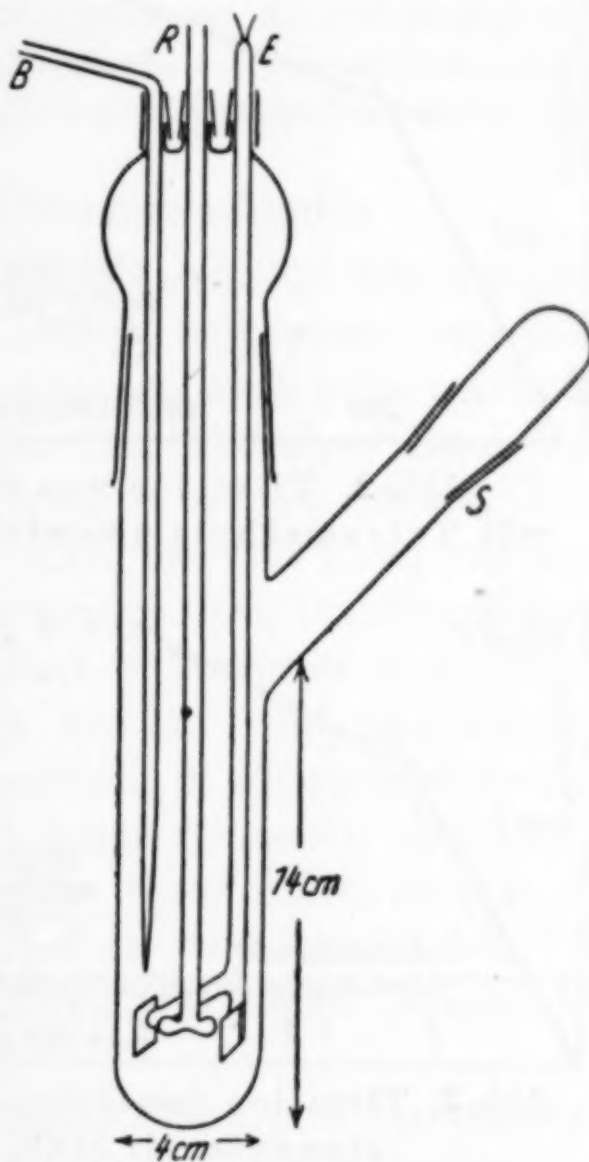
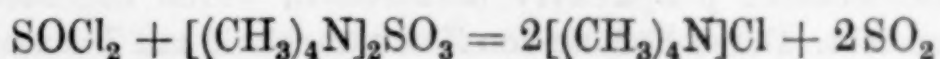


Abb. 1

verbraucht ist, liegt die Zinnverbindung, also das Sulfitostannat, noch in Lösung vor. Bei weiterer Zugabe von Thionylchlorid wird dann diese unter Wiederausfällung des Zinnsulfits zersetzt. Die Leitfähigkeitskurve in Abb. 3 zeigt diese Vorgänge in ihrem Verlauf. Der erste steile Anstieg der Leitfähigkeit kommt dadurch zustande, daß das relativ schlecht leitende „Basenanalogen“ (Tetramethyl-

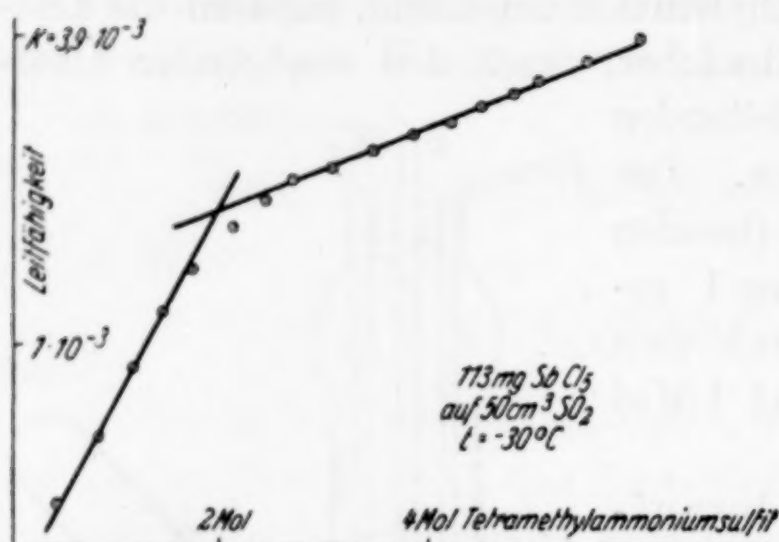


Abb. 2. Titration von SnCl_4 mit Tetramethylammoniumsulfid

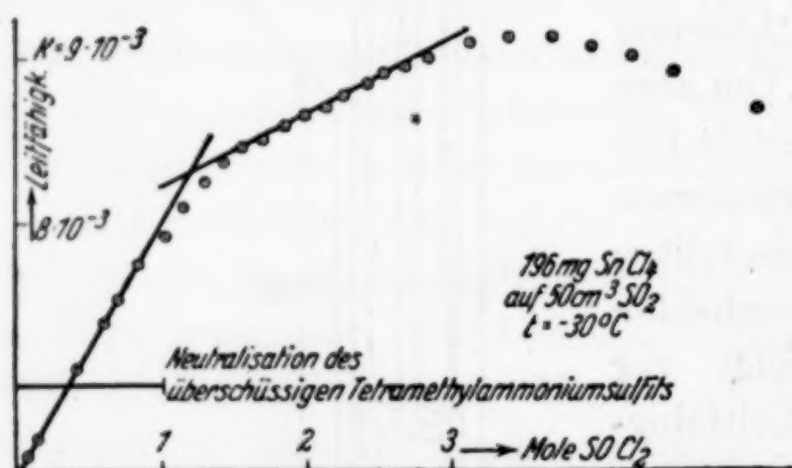


Abb. 3. Titration des Ortho-sulfitostannats mit SOCl_2

ammoniumsulfid) durch gut leitendes Tetramethylammoniumchlorid ersetzt wird. Die Richtungsänderung in der Kurve tritt nach Zugabe von ungefähr 1 Mol Thionylchlorid auf; gleichzeitig setzt eine Fällung ein, welche den Beginn der Zersetzung des Sulfitostannats anzeigt. Bei der in Lösung befindlichen Zinnverbindung muß es sich also um ein Tetramethylammonium-orthosulfitostannat handeln, da nach Gleichung 2a 4 Mol Base nötig sind, um eine Auflösung zu bewirken. Bei Vorliegen eines Metastannats hätten bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages 2 Mol Thionylchlorid hinzugesetzt werden müssen. Eine weitere Richtungsänderung der Kurve tritt nach Zugabe von insgesamt ungefähr 3 Mol Thionylchlorid ein. Die Ausfällung des Zinns ist nun beendet. Das weitere Thionylchlorid trägt als sehr schwacher Elektrolyt zur Leitfähigkeit nicht wesentlich bei. Da die Leitfähigkeit sogar noch schwach sinkt, muß die Möglichkeit einer Komplexbildung, z. B. mit Tetramethylammoniumchlorid, in Erwägung gezogen werden.

Um das nach den Leitfähigkeitstitrationsen zu folgernde Tetramethylammoniumsulfitostannat präparativ darzustellen, wurde folgender Weg einzuschlagen versucht. Durch Fällung von Zinntetrachlorid mit Tetramethylammo-

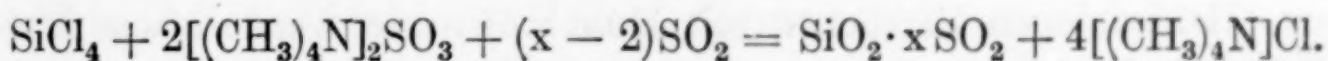
ammoniumsulfid) durch gut leitendes Tetramethylammoniumchlorid ersetzt wird. Die Richtungsänderung in der Kurve tritt nach Zugabe von ungefähr 1 Mol Thionylchlorid auf; gleichzeitig setzt eine Fällung ein, welche den Beginn der Zersetzung des Sulfitostannats anzeigt. Bei der in Lösung befindlichen Zinnverbindung muß es sich also um ein Tetramethylammonium-orthosulfitostannat handeln, da nach Gleichung 2a 4 Mol Base nötig sind, um eine Auflösung zu bewirken. Bei Vorliegen eines Metastannats hätten bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages 2 Mol Thionylchlorid hin-

niumsulfid wurde der Niederschlag von $\text{Sn}(\text{SO}_3)_2$ oder $\text{SnO}_2 \cdot x\text{SO}_2$ hergestellt. Um das hierbei entstehende Tetramethylammoniumchlorid zu entfernen, wurde der Niederschlag mit flüssigem Schwefeldioxyd im Extraktionsapparat nach BILTZ¹⁾ ausgewaschen. Das ausgewaschene Produkt wurde nun mit 2 Molen Tetramethylammoniumsulfid — als konzentrierte Lösung vorliegend — auf 1 Mol SnO_2 versetzt. Wenn sich der Niederschlag nun wieder aufgelöst hätte, würde eine reine Lösung der gesuchten Verbindung vorgelegen haben, aus der das gesuchte Orthosulfidostannat hätte auskristallisiert werden können. Leider trat infolge zu schneller Alterung des Zinn-Niederschlags der Auflösungsvorgang auch beim längeren Stehen im Bombenrohr nicht ein. Eine präparative Reindarstellung des Orthosulfidostannats aus der Schwefeldioxydlösung, die gleichzeitig überschüssiges Tetramethylammoniumsulfid und außerdem Tetramethylammoniumchlorid enthielt, gelang wegen starker Löslichkeit aller Komponenten bisher nicht.

3. Das Verhalten des Siliciumtetrachlorids

Wird in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöstes Siliciumtetrachlorid im Bombenrohr eingeschmolzen, so tritt weder bei tiefen Temperaturen noch bei Zimmertemperatur und auch nicht bei 60 bis 70° Solvolyse ein, obgleich bei der leichten Hydrolyse dieser Verbindung in Wasser etwas derartiges erwartet werden könnte. Eine minimale Trübung vermehrt sich im Laufe der Zeit nicht und muß auf Feuchtigkeitsspuren zurückgeführt werden. Die Umsetzung kann aber durch eine „basenanaloge“ Substanz, z. B. wieder durch Tetramethylammoniumsulfid, herbeigeführt werden. Gibt man nämlich zu einer Auflösung von Siliciumtetrachlorid in flüssigem Schwefeldioxyd eine Auflösung von Tetramethylammoniumsulfid ebenfalls in Schwefeldioxyd oder auch das feste Salz direkt hinzu, so fällt ein flockiger, weißer Niederschlag aus. Über die stöchiometrischen Verhältnisse wird wieder durch Leitfähigkeitstitrationsen entschieden werden.

Für die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Tetramethylammoniumsulfid in flüssigem Schwefeldioxyd ist folgendes Reaktionsschema zu erwarten:



Eine konduktometrische Titration spricht für die Umsetzung nach obiger Gleichung. Es wurden in Schwefeldioxyd, das über Phosphor-pentoxyd destilliert und getrocknet war, 202,9 mg Siliciumtetrachlorid bei -33° gelöst. Das Tetramethylammoniumsulfid wurde bei der Titration in Portionen von ungefähr 80—100 mg hinzugegeben; 202,9 mg Siliciumtetrachlorid verbrauchten theoretisch 691 mg Tetra-

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927), 351.

methyllummoniumsulfid. Der Kurvenverlauf weist einen deutlichen Knickpunkt bei ungefähr 700 mg, also nach Zusatz von 2 Molen Tetramethylammoniumsulfid auf 1 Mol Siliciumtetrachlorid auf. Als weiterer Hinweis für die Richtigkeit des Reaktionsschemas kann das Auftreten einer gelben Farbe, welches lösliches, überschüssiges Sulfid in flüssigem Schwefeldioxyd anzeigt, bei ungefähr 800 mg Verbrauch des Sulfids angesehen werden.

Bei tiefen Temperaturen ist es möglich, durch schnelle Zugabe eines Überschusses von Tetramethylammoniumsulfid zu einer Auflösung

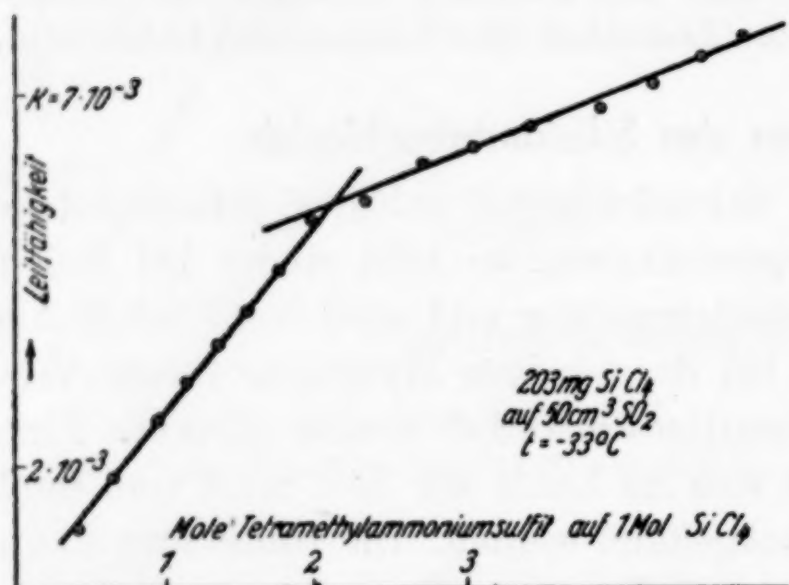


Abb. 4. Titration von SiCl_4 mit Tetramethylammoniumsulfid

von Siliciumtetrachlorid in flüssigem Schwefeldioxyd das Siliciumdioxyd ähnlich dem Zinn- dioxyd in gelöster Form zu erhalten. Es entsteht eine vollkommen klare Lösung, aus der sich aber im geschlossenen Bombenrohr bei höherer Temperatur (ungefähr von 0°C an) das Siliciumdioxyd bzw. ein Oxyd-Solvat unbestimmter Zusammen-

setzung in flockiger Form wieder ausschied. Es muß angenommen werden, daß in den klaren, sulfidoreicheren Lösungen ein Tetramethylammoniumsulfidosilikat vorliegt.

Versuche, eine solche Lösung mit bekannter Menge von Tetramethylammoniumsulfid mit Thionylchlorid zurückzutitrieren, ergaben leider keine reproduzierbaren Werte. Es kann also einstweilen noch nicht entschieden werden, ob sich bei der Wiederauflösung des Siliciumdioxydsolvates ein Tetramethylammonium-Orthosulfidosilikat oder ein -Metasulfidosilikat gebildet hat.

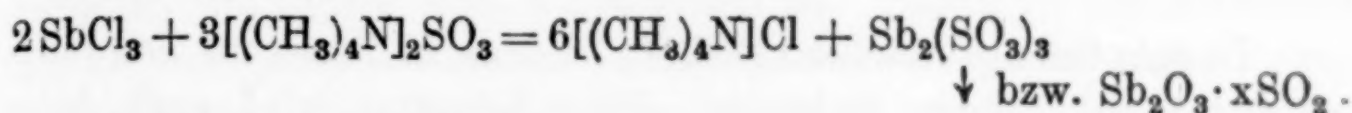
Bei analogen Versuchen mit Bortrichlorid wurde etwas Ähnliches beobachtet.

4. Das amphotere Verhalten des 3-wertigen Antimons

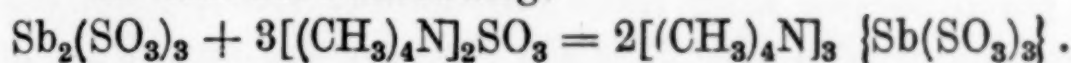
Antimontrichlorid löst sich ohne erkennbare Solvolyse gut in flüssigem Schwefeldioxyd auf. Gibt man zu dieser Auflösung ein Basenanalogen, z. B. Tetramethylammoniumsulfid, so fällt ein weißer Niederschlag aus. Wenn bei tiefer Temperatur (möglichst -60°C) zu diesem Niederschlag schnell ein Überschuß an Tetramethyl-

ammoniumsulfit zugegeben wird, so löst sich die weiße Fällung auf, sofern nicht durch lokale Temperaturerhöhungen eine Alterung oder Veränderung der gelösten Verbindung eingetreten ist. Wird die Lösung aber im geschlossenen Bombenrohr bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so fällt abermals ein Niederschlag aus, der sich aber beim erneuten Abkühlen nicht wieder löst. Es liegt nahe, diesen Fällungsvorgängen folgende Reaktionsschemata zuzuordnen:

1. Fällung:



2. Wiederauflösung:



Der Beweis dafür, daß die Umsetzungen tatsächlich nach diesen Gleichungen vonstatten gehen, kann auch hier zum Teil durch konduktometrische Titration erbracht werden. Wenn man im Leitfähigkeitsgefäß eine Lösung von Antimontrichlorid in flüssigem Schwefeldioxyd von -30° vorlegt und portionsweise festes, reines Tetramethylammoniumsulfit zugibt, so erhält man, wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, einen Anstieg der Leitfähigkeit, der dadurch bedingt ist, daß nach Gleichung 1 das gutleitende Tetramethylammoniumchlorid gebildet wird.

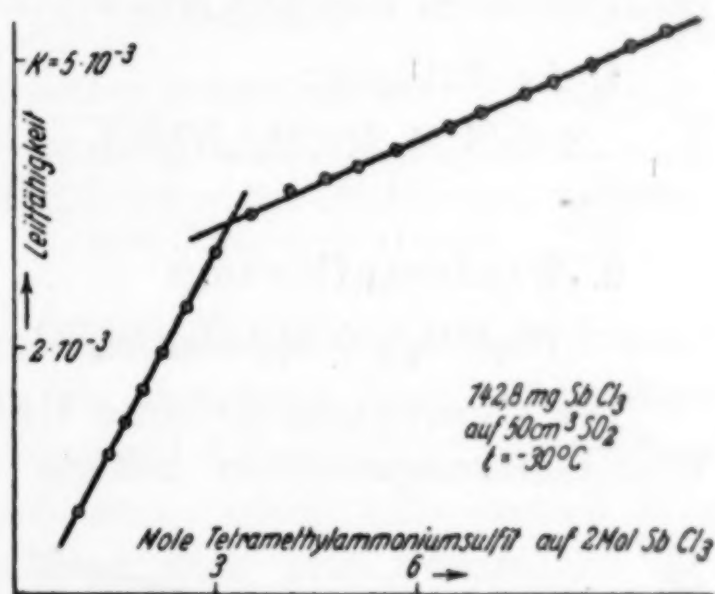


Abb. 5. Titration von SbCl_3 mit Tetramethylammoniumsulfit

Die Lösung des Antimontrichlorids leitet sehr wenig. Sobald auf 2 Mole Antimontrichlorid 3 Mole Tetramethylammoniumsulfit zugegeben worden sind, tritt eine weniger starke Änderung der Leitfähigkeit ein, die dadurch zustande kommt, daß nach Beendigung der ersten Reaktion nur noch das überschüssige, weniger gutleitende Tetramethylammoniumsulfit zur Erhöhung der Leitfähigkeit beiträgt.

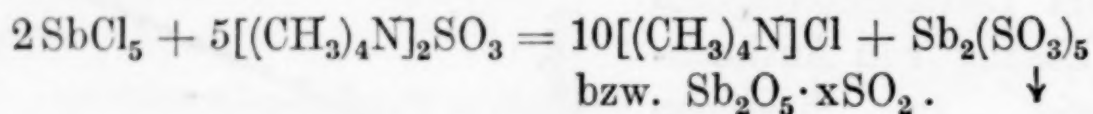
Eine Wiederauflösung des Niederschlages nach Gleichung 2 tritt bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht ein, da der entstehende Niederschlag während der Titrationszeit schon gealtert ist und außerdem bei einer Temperatur gearbeitet wird, bei der eine quantitative Auflösung auch bei schnellem Arbeiten sowieso nicht mehr zu erzielen ist. Es wurde nun versucht, zu einer

Aussage über den Wiederauflösungsvorgang dadurch zu gelangen, daß zu einer gegebenen Menge Antimontrichlorid eine bekannte überschüssige Menge an Tetramethylammoniumsulfid zugegeben und der Überschuß mit Thionylchlorid zurücktitriert wurde. Jedoch konnte auf diesem Weg nicht eindeutig entschieden werden, ob das Schwefeldioxydsolvat des Antimontrioxyds als Tetramethylammonium-Orthosulfitoantimonit oder als -Metasulfitoantimonit in Lösung gegangen war. Es entstand von vornherein keine vollständig klare Auflösung.

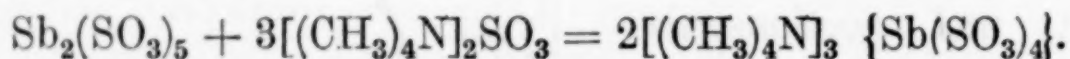
5. Das amphotere Verhalten des 5-wertigen Antimons

Das Antimonpentachlorid SbCl_5 ist eine in flüssigem Schwefeldioxyd leicht lösliche Substanz. Eine Solvolyse wird auch beim Erwärmen im geschlossenen Rohr nicht beobachtet. Bei Zugabe von Tetramethylammoniumsulfid aber fällt ein Niederschlag aus, der sich im Überschuß dieser basenanalogen Substanz wieder löst. Für diese Vorgänge können unter Zugrundelegung der analogen Verhältnisse im Aquosystem folgende Reaktionsschemata aufgestellt werden:

1. Ausfällung:



2. Wiederauflösung:



Die konduktometrische Untersuchung der Fällungs- und Wiederauflösungsreaktion zeitigte folgende Ergebnisse: Bei der

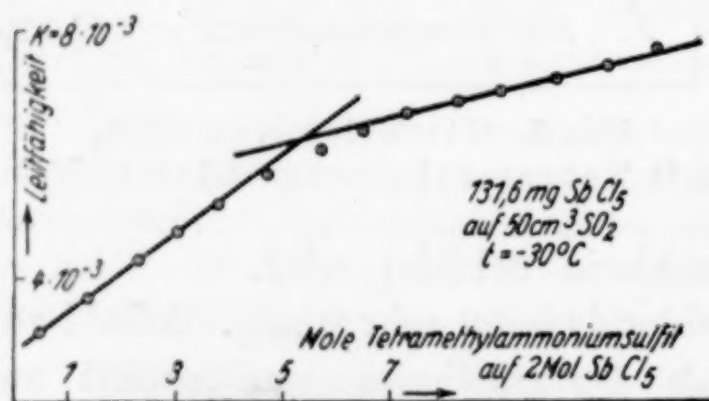


Abb. 6. Titration von SbCl_5 mit Tetramethylammoniumsulfid

Ausfällung des Niederschlages durch portionsweise erfolgende Zugabe von festem Tetramethylammoniumsulfid wurde zuerst ein stetiges Ansteigen der Leitfähigkeit beobachtet (Abb. 6). Nach Zugabe von 5 Molen Sulfid auf 2 Mole Antimonpentachlorid wurde eine bedeutend geringere Zu-

nahme der Leitfähigkeit festgestellt, da jetzt nicht mehr nach Gleichung 1 das schlecht leitende Antimonpentachlorid durch das gut leitende Tetramethylammoniumchlorid ersetzt wird, sondern durch die nach Gleichung 2 entstehende Sulfitoantimonatverbindung, die weniger gut leitet. Es muß also angenommen werden, daß die Reaktion nach Gleichung 1 verläuft.

Da der in Gleichung 1 entstehende Niederschlag aber — besonders bei relativ hohen Temperaturen (-30°C) — sehr schnell altert, so daß keine vollständige Wiederauflösung mit überschüssigem Tetramethylammoniumsulfid eintritt, kann eine Aussage über die Richtigkeit der Reaktionsgleichung 2 nur auf dem Wege gemacht werden, daß man eine bei tiefer Temperatur (-60°C) mit bekanntem Überschuß an Sulfid (z. B. 1 mg-Mol) hergestellte Sulfidoantimonatlösung mit Thionylchlorid bei -40°C zurücktitriert. Die Titrationskurve verläuft, wie in der Abb. 7 angegeben ist. Zuerst ist ein Ansteigen der Leitfähigkeit, bedingt durch die Bildung des gut leitenden Tetramethylammoniumchlorids, welches bei der Neutralisation des überschüssigen mg-Mols

Sulfid entsteht, bemerkbar. Nachdem das überschüssige Tetramethylammoniumsulfid durch Thionylchlorid neutralisiert worden ist, bleibt die Leitfähigkeit praktisch konstant und ein Niederschlag fällt aus,

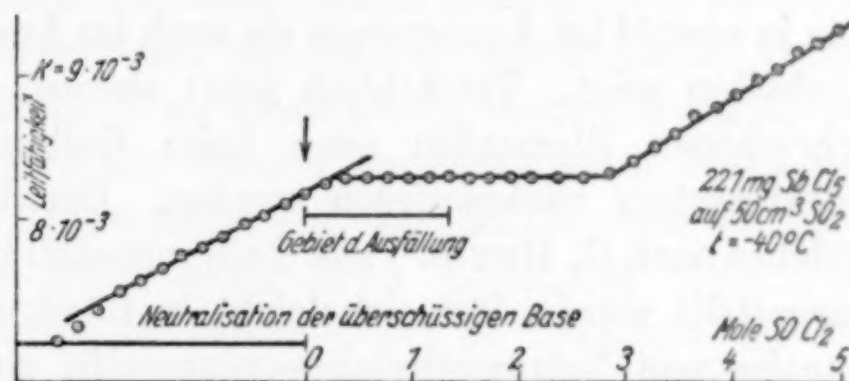
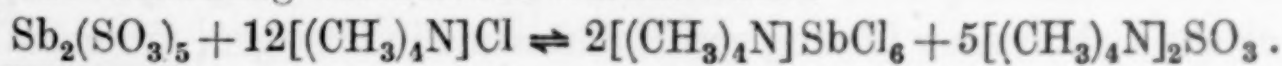


Abb. 7. Titration des Sulfidoantimonats mit Thionylchlorid

da das Sulfidoantimonat durch das weiterhin zugegebene Thionylchlorid zersetzt wird. Theoretisch sollte die Ausfällung des Niederschlages erst nach Zugabe von 3 Mol (bezogen auf 2 Mol SbCl_5) Thionylchlorid nach Beginn der Fällung beendet sein, jedoch tritt speziell beim 5-wertigen Antimon durch Komplexbildung eine besondere Erscheinung ein. Der Niederschlag löst sich nämlich schon wieder nach Zugabe von ungefähr 1,3 Mol Thionylchlorid unter Bildung einer klaren Lösung auf. Der Grund hierfür ist im Entstehen eines Komplexsalzes der Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SbCl}_6$ zu suchen. Näheres über diese Verbindung wird in einem besonderen präparativen Abschnitt¹⁾ mitgeteilt werden. Der Beginn der durch die Gleichung

$$2[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\{\text{Sb}(\text{SO}_3)_4\} + 3\text{SOCl}_2 = \text{Sb}_2(\text{SO}_3)_5 + 6[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl} + 6\text{SO}_2$$

beschriebenen Zersetzungsreaktion wird durch den ersten Knick charakterisiert, der einem Ortho-Sulfidoantimonat entspricht. Gleichzeitig verläuft nebenher eine Gleichgewichtsreaktion, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

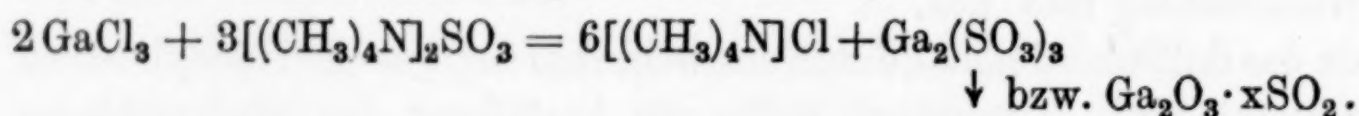


¹⁾ Siehe nächste Abhandlung, dieses Heft S. 304.

Durch diese Reaktion wird von dem bereits vorhandenen und weiterhin gebildeten Tetramethylammoniumchlorid der Niederschlag des $\text{Sb}_2(\text{SO}_3)_5$ bzw. $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{SO}_2$ wieder gelöst. Da bei dieser Reaktion wieder Sulfit gebildet wird, muß die Leitfähigkeit durch die Neutralisation desselben bei Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts wieder ansteigen, wie es in der Kurve auch beobachtet werden kann.

6. Das amphotere Verhalten des Galliums

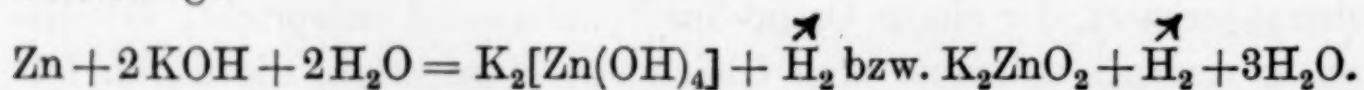
Nachdem sich herausgestellt hatte, daß verschiedene Elemente im Sulfitosystem der Verbindungen amphotere Eigenschaften zeigen, konnte ein derartiges Verhalten auch beim Gallium erwartet werden, das ja sowohl im Aquosystem als auch im Ammonosystem amphoterer Charakter zeigt. Tatsächlich kann ebenso, wie bei den vorher beschriebenen Elementen auch beim Gallium eine Amphoterie im Sulfitosystem nachgewiesen werden. Das Galliumtrichlorid GaCl_3 , welches nach G. HEYNE¹⁾ aus Galliummetall im Chlorwasserstoffstrom dargestellt wurde, löst sich leicht in flüssigem Schwefeldioxyd. Bei Zugabe von Tetramethylammoniumsulfid zu dieser Auflösung fällt ein Niederschlag aus, und zwar, wie durch Leitfähigkeitstitrationen festgestellt wurde, nach folgender Gleichung:



Das Molverhältnis von $2\text{GaCl}_3 : 3$ Tetramethylammoniumsulfid macht sich in der Kurve durch einen Knick bemerkbar. Wird schnell ein Überschuß an Tetramethylammoniumsulfid zugegeben, so tritt eine vollkommene Wiederauflösung ein.

7. Die Einwirkung einer Lösung von Tetramethylammoniumsulfid in flüssigem Schwefeldioxyd auf Zinn

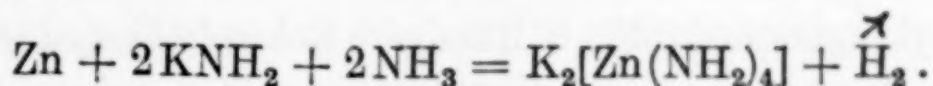
Eine typische Eigenschaft von Elementen, die im Aquosystem amphotere Eigenschaften aufweisen, ist die, unter Wasserstoffentwicklung nicht nur in Säuren, sondern auch in starken Basen gelöst zu werden. So reagiert z. B. Zink mit Kalilauge nach folgender Gleichung:



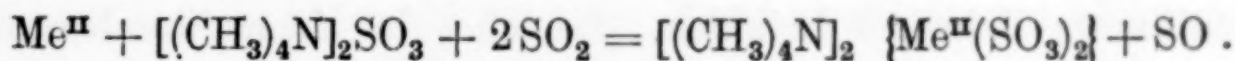
Für das Ammonosystem der Verbindungen ist der Vorgang analog. Zink löst sich in einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

¹⁾ G. HEYNE, Dissertation. Rostock 1935.

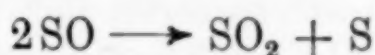
unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des Kaliumammonozinkats¹⁾ auf:



Dieser Reaktionstyp, der sich nun in gleicher Weise auf andere amphotere Elemente übertragen läßt, ist insofern von besonderer Wichtigkeit, da durch ihn die Salze der „Metallsäurenanaloga“ in den verschiedenen Lösungsmittelsystemen ohne schwer entfernbare Nebenprodukte entstehen können. Da nun die aus den Ergebnissen der allgemeinen Beobachtungen und der Leitfähigkeitstitrations angenommenen Sulfitverbindungen der amphoteren Elemente wegen ihrer außerordentlich großen Löslichkeit bisher noch nicht z. B. durch Einengen ihrer Auflösungen vom gleichzeitig entstandenen Tetramethylammoniumchlorid und etwa überschüssig vorhandenem Tetramethylammoniumsulfid getrennt werden konnten, sollte durch die Übertragung der obigen Reaktionsart auf das Sulfitosystem versucht werden, das Sulfitosalz eines amphoteren Elementes ohne Beimengungen darzustellen. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß im Sulfitosystem statt des Wasserstoffs beim Aquo- und Ammonosystem ein anderes Reaktionsprodukt entstehen muß. Wenn man die hypothetische Reaktionsgleichung z. B. für den Fall eines zweiwertigen Metalls Me^{II} in analoger Weise formuliert, so erhält man primär entladene Thionylionen, also SO:



Das SO ist als solches nicht beständig und geht, wie anzunehmen ist, nach der Gleichung



in Schwefeldioxyd und Schwefel über. Bei der Reaktion eines Metalles mit einer Lösung von Tetramethylammoniumsulfid in flüssigem Schwefeldioxyd müßte hiernach neben dem Sulfitosalz Schwefel auftreten.

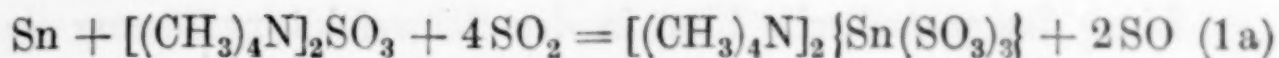
Die experimentelle Untersuchung zeigte jedoch, daß viele in anderen Lösungsmittelsystemen amphotere Elemente von Tetramethylammoniumsulfid in flüssigem Schwefeldioxyd nicht angegriffen werden. So wurde z. B. keine Einwirkung auf Beryllium, Aluminium, Gallium, Antimon und Blei beobachtet, selbst beim Erhitzen dieser Metalle im Bombenrohr auf 60° C nicht. Ein merkwürdiges Verhalten aber zeigt das metallische Zinn.

¹ F. F. FITZGERALD, J. Amer. chem. Soc. 29 (1907), 656.

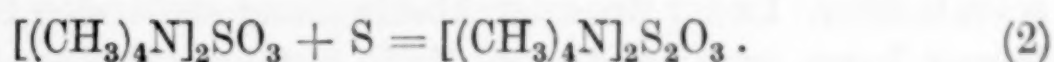
Wenn metallisches Zinn — wegen der großen Oberfläche am besten in Form von Zinnfolie verwendet — in einer Auflösung von Tetramethylammoniumsulfid in flüssigem Schwefeldioxyd im Bombenrohr eingeschlossen und auf Zimmertemperatur gebracht wird, so beobachtet man, daß beim Erreichen der Zimmertemperatur das Zinn sich aufzulösen beginnt. Hierbei tritt eine dunkelbraune Färbung auf, die während des Auflösungs Vorganges, der bei gelegentlichem kräftigem Schütteln in einigen Minuten beendet ist, an einer dunkleren Schlierenbildung gut erkennbar ist und sich von der an und für sich schon vorhandenen gelbroten Farbe des gelösten Tetramethylammoniumsulfids bequem unterscheiden läßt. Versucht man den Auflösungs Vorgang ohne Schütteln vor sich gehen zu lassen, so können leicht infolge lokaler Konzentrationsungleichheiten bleibende Fällungen entstehen. Beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (-60°C) geht die Farbe bis auf schwaches Gelb zurück. Liegt das Zinn und das Tetramethylammoniumsulfid im Molekularverhältnis 1:2 vor, so ist die entstandene, bei Zimmertemperatur braune Lösung auch längere Zeit klar haltbar. Gibt man aber die Substanzen im Verhältnis 1 Mol Zinn zu 1 Mol Sulfid zusammen, so tritt anschließend an den beschriebenen Auflösungs Vorgang wieder eine Entfärbung ein, wobei sich eine amorphe, gelartige Masse abscheidet.

Wenn nun das oben entwickelte Reaktionsschema für diesen Vorgang gültig wäre, so müßte sich bei den Reaktionsprodukten abgeschiedener Schwefel befinden. Da aber in einem Bombenrohr, welches Zinn und Sulfid im Verhältnis 1:2 enthält, keine Abscheidung von Schwefel zu bemerken war, muß die Reaktion noch in anderer Weise verlaufen. Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte nach dem Wegdunsten des flüssigen Schwefeldioxyds zeigte die Anwesenheit von Thiosulfat. Andere Säuren des Schwefels außer Sulfid konnten nicht nachgewiesen werden. Die Anwesenheit der Dithionsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ist sowieso nicht anzunehmen, da sie in bezug auf schweflige Säure ein Oxydationsprodukt darstellt. Ein Salz der unterschwefligen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ konnte auch nicht nachgewiesen werden; beim Zugabe von Quecksilber(II)-chlorid trat nämlich keine Reduktion zu Quecksilber ein. Polythionate wurden ebenfalls nicht aufgefunden. In der wäßrigen Lösung des Abdunstungsrückstandes lag das Zinn im 4-wertigen Zustand vor! Bei Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser wurde ein gelber Niederschlag von Zinn(IV)-sulfid erhalten. Nach diesem Befund ist ein Reaktionsverlauf folgender Art anzunehmen: Das Zinn reagiert zunächst analog den Reaktionen

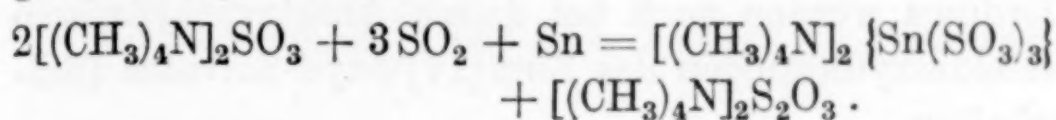
amphoterer Elemente in anderen Lösungsmittelsystemen nach der Gleichung:



Der entstandene Schwefel aber setzt sich im Status nascens mit einem zweiten Molekül Tetramethylammoniumsulfid unter Thiosulfatbildung um:



Der Vorgang der Auflösung des Zinns in einer Schwefeldioxydlösung von basenanalogen Tetramethylammoniumsulfid verläuft also insgesamt folgendermaßen:



Eine Trennung der beiden Reaktionsprodukte war aber bisher leider auch diesmal noch nicht möglich, da beide in flüssigem Schwefeldioxyd sehr gut löslich sind¹⁾. Auch die quantitative Bestimmung des Thiosulfats neben Sulfid und Zinn(!) stieß auf Schwierigkeiten; die üblichen Titrationsmethoden und Bestimmungsverfahren²⁾ gaben in diesem Falle keine zuverlässigen Resultate. Eine Methode, die zwar keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit besitzt, ist die gravimetrische Bestimmung des beim Ansäuern der Thiosulfatlösung abgeschiedenen Schwefels. Die Vollständigkeit dieser Schwefelabscheidung ist jedoch abhängig von der Konzentration, von gleichzeitig anwesenden anderen Salzen usw. In Ermangelung eines besseren Verfahrens wurde jedoch versucht, hiernach zu einer Aussage über die gebildete Thiosulfatmenge zu kommen. Es konnte so festgestellt werden, daß auf 1 Mol Zinn 0,7—0,8 Mole Thiosulfat gebildet wurden. Da aber die Bestimmung des Thiosulfats durch quantitative Ermittlung des Schwefels beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung sicher zu geringe Werte liefert, muß angenommen werden, daß tatsächlich auf 1 Mol Zinn auch 1 Mol Thiosulfat gebildet wird.

Der eben entwickelte Reaktionsmechanismus der Auflösung des metallischen Zinns in einer „basenanalogen“ Schwefeldioxydlösung hat also den angenommenen und erörterten Verlauf und stimmt prinzipiell überein mit dem Auflösungsmechanismus des Zinns in starken,

¹⁾ Über das Verhalten des Tetramethylammoniumthiosulfats berichtet die nächste Abhandlung, dieses Heft S. 304.

²⁾ A. KURTENACKER u. A. FRITSCH, Z. anorg. allg. Chem. 117 (1921), 262.
— A. KURTENACKER, Z. analyt. Chem. 64 (1924), 56 u. a.

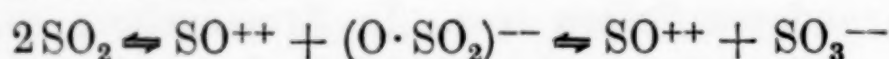
wäßrigen Alkalilaugen. Auch hierbei wird Stannat und nicht Stannit gebildet.

Liegt das metallische Zinn in der Schwefeldioxydlösung gegenüber dem Tetramethylammoniumsulfid im Überschuß vor, also z. B. beim Vorhandensein des Molverhältnisses Zinn zu Sulfid wie 1 : 1, so tritt allermeistens, wie schon oben erwähnt, eine Abscheidung gelartiger, mitunter klebrighäher Massen ein, die offenbar Zinndioxydsolvate sind. In der über der Abscheidung stehenden Schwefeldioxydlösung kann auch in diesem Falle Tetramethylammoniumthiosulfat nachgewiesen werden.

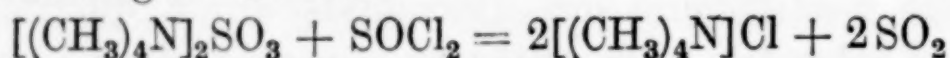
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3 + \text{Sn} + (x + 1)\text{SO}_2 = (\text{SnO}_2 \cdot x\text{SO}_2) + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Gelegentlich allerdings wurden auch bei diesen Ansatzverhältnissen fast klare Schwefeldioxydlösungen des Zinn(IV)-oxyd-Solvates (Sulfitozinnsäure) erhalten.

Zusammenfassung

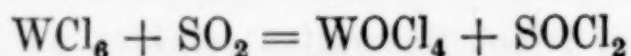
Das verflüssigte Schwefeldioxyd ist ein nichtwäßriges, aber „wasserähnliches“ Lösungsmittel. Wie das Wasser vermag es eine große Reihe anorganischer und organischer Stoffe aufzulösen. Die Auflösungen leiten wie wäßrige Lösungen vielfach den elektrischen Strom, während das verflüssigte Schwefeldioxyd für sich allein ebenso wenig leitet wie reines Wasser. Die aufgelösten Substanzen liegen also als Elektrolyte vor. Das für die geringe Eigenleitfähigkeit verantwortliche Dissoziationsschema



läßt in verflüssigtem Schwefeldioxyd nicht nur „neutralisationsanaloge“ Reaktionen zwischen „säureanalogen“ Thionylverbindungen und „basenanalogen“ Sulfiden



oder die Erscheinungen der Solvolyse



erwarten, sondern auch — analog dem Verhalten einiger amphoterer Hydroxyde wie Zink-, Aluminium- oder Antimon(III)-hydroxyd in Wasser — das Vorhandensein amphoterer Sulfite. Als solche amphoteren Sulfite in verflüssigtem Schwefeldioxyd erwiesen sich nun, wie die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen lehrten, die Sulfite bzw. Oxyd-Solvate unbestimmter Zusammensetzung des Aluminiums, des 4-wertigen Zinns, des Siliciums, des drei- und fünfwertigen Antimons und des Galliums. Ihre Chloride sind in verflüssigtem Schwefel-

dioxyd löslich, durch Zugabe von basenanalogen Tetramethylammoniumsulfid fallen die schwer löslichen Sulfite der genannten Metalle aus, durch einen Überschuß des Fällungsreagens gehen sie, wenn sie nicht gealtert sind, als Sulfitoaluminate, -stannate, -silikate, -antimonite, -antimonate und -gallate wieder in Lösung. Durch konduktometrische Titrationen konnten die hier obwaltenden Verhältnisse weitgehend geklärt werden. Metallisches Zinn geht in einer Auflösung von basenanalogen Tetramethylammoniumsulfid in verflüssigtem Schwefeldioxyd als Sulfitostannat in Lösung. Der Reaktionsmechanismus dieses Auflösungsvorganges wird näher untersucht und dargestellt.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1942.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd

12. Mitteilung

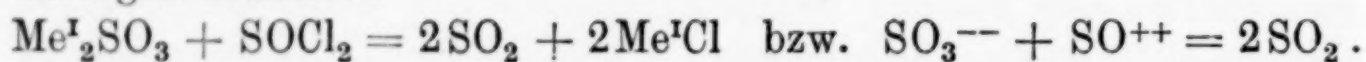
Die Darstellung einiger wasserfreier Tetramethylammoniumverbindungen und ihr Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd

VON GERHART JANDER UND HORSTMAR HECHT

Mit 1 Abbildung im Text

1. Das Tetramethylammoniumsulfid

Die Sulfite spielen in verflüssigtem Schwefeldioxyd die gleiche Rolle wie die Basenhydroxyde in Wasser; sie sind also „Basenanaloga“ und reagieren mit den Thionylverbindungen z. B. SOCl_2 , den „Säureanaloga“ im Sulfitosystem der Verbindungen, in einer neutralisationsanalogen Reaktion

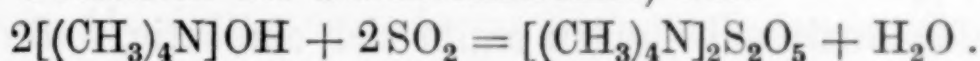


Von den Sulfiten bzw. Pyrosulfiten sind in flüssigem Schwefeldioxyd die des Kaliums, Rubidiums und Caesiums zwar etwas, aber doch nur wenig löslich; ungleich besser löslich sind die Sulfite des alkylsubstituierten Ammoniums. Unter ihnen ist das stärkste „Basenanalogon“ das Tetramethylammoniumpyrosulfid, es zeigt die relativ weitestgehende Dissoziation in Tetramethylammoniumionen und Sulfitionen, wenn es in verflüssigtem Schwefeldioxyd vielleicht auch nur etwas stärker dissoziiert sein dürfte als Ammoniumhydroxyd in Wasser. Für außerordentlich viele Umsetzungen in Schwefeldioxyd ist also reines, wasserfreies Tetramethylammoniumpyrosulfid unerlässlich.

Auf Grund der Erfahrungen einer ganzen Reihe von Vorversuchen konnte ein Verfahren gefunden werden, das reines sulfatfreies Tetramethylammoniumpyrosulfid ergibt. Die käufliche, 10%ige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd wurde im Vakuumexsikkator über Silicagel bei Zimmertemperatur eingedunstet. Es entstehen dabei nach Entfernung einer genügenden Menge Wasser weiße Kristalle des Tetramethylammoniumhydroxyds¹⁾ bzw. von

¹⁾ J. WALKER u. J. JOHNSTONE, J. chem. Soc. [London] 87 (1905), 958.

dessen Hydraten. Die gut getrocknete, feste Kristallmasse wird in dem Ansatzrohr einer Trockenpistole vorsichtig mit gut gekühltem, flüssigem Schwefeldioxyd übergossen. Auf das Ansatzrohr wird ein passender Schliff mit einem Einleitungsrohr gesetzt, durch das sauerstofffreier Stickstoff strömt. Hierdurch soll eine Berührung der gelb gefärbten Lösung mit dem Luftsauerstoff, der sehr leicht, wenigstens teilweise, eine Oxydation zum Sulfat herbeiführen würde, vermieden werden. Bei Zimmertemperatur läßt man nun das überschüssige Schwefeldioxyd abdunsten. Dann treibt man die letzten Anteile des Schwefeldioxyds und vielleicht auch noch etwas Wasser, welches sich gemäß der folgenden Umsetzungsgleichung gebildet haben muß, durch Eintauchen des Gefäßes in Wasser von ungefähr 60° C (unter weiterem Überleiten des Stickstoffstromes) aus:



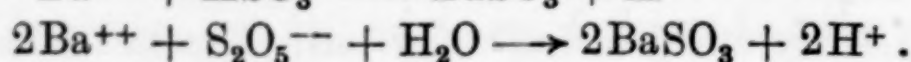
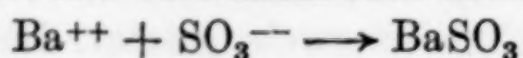
Nunmehr wird sofort die zweite Hälfte der Trockenpistole mit Phosphor(V)-oxyd auf das Ansatzrohr mit dem Inhalt aufgesetzt und der Apparat evakuiert, bis sich aus der dickflüssigen Lösung Kristalle auszuschcheiden beginnen. In der Trockenpistole wird dann unter zeitweiligem erneutem Evakuieren über siedendem Azeton vollkommen getrocknet. Es wird so ein weißes Salz erhalten. Solange das Salz noch feucht ist, ist wegen Oxydationsgefahr eine Berührung mit Luftsauerstoff unbedingt zu vermeiden.

Tabelle 1
Mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsproduktes

	Mol.- Gewicht	S %	C %	H %
Tetramethylammoniumbisulfit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{HSO}_3$ oder $\frac{1}{2}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	155,16	20,67	30,94	8,44
Tetramethylammoniumpyrosulfit, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_5$	292,32	21,93	32,84	8,27
Tetramethylammoniumsulfit, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$	228,25	14,05	42,06	10,59
Tetramethylammoniumsulfat, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$	244,26	13,13	39,30	9,90

Für die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes lassen sich drei Möglichkeiten diskutieren, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Zum Vergleich wurde noch die Zusammensetzung des Tetramethylammoniumsulfats hinzugefügt. Durch Untersuchung einer wäßrigen Auflösung der Substanz konnte qualitativ das Vorhandensein des normalen Tetramethylammoniumsulfits durch den Befund

ausgeschlossen werden, daß nach Fällung mit überschüssigem Bariumchlorid die Lösung deutlich sauer reagiert. Bariumionen reagieren mit den möglicherweise vorkommenden Ionen wie folgt:



Die saure Reaktion deutet also auf das Vorhandensein von HSO_3^- oder $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ hin.

Eine Schwefelbestimmung (als BaSO_4) ergab nun 22,05% und 21,91% S. Die Einwaage wurde in Wasser gelöst, mit Perhydrol oxydiert und die Lösung dann mit Bariumchlorid gefällt.

Die C-H-Bestimmung (Mikro) ergab folgende Werte: 32,97% C und 8,317% H.

Aus den Analysenbefunden ergibt sich eindeutig, daß das Reaktionsprodukt ein wasserfreies Tetramethylammoniumpyrosulfit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_5$ ist.

Das weiße Tetramethylammoniumpyrosulfit ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd reichlich löslich, etwa so wie Natrium- oder Kaliumhydroxyd in Wasser; die Lösung sieht — infolge Solvation? — gelb aus, und zwar bei tiefen Temperaturen (-60°) hellgelb, bei höheren Temperaturen, z. B. im zugeschmolzenen Bombenrohr bei Zimmertemperatur, braungelb. Wie schon erwähnt, ist das Tetramethylammoniumpyrosulfit das bisher stärkste „Basenanalogen“ im Sulfitosystem der Verbindungen. Über die Leitfähigkeiten verschieden konzentrierter Lösungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd gibt die nachfolgende tabellarische Übersicht Auskunft.

Substanz	Konzentration		
	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ K =	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ K =	$1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ K =
Tetramethylammoniumpyrosulfit .	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$
Trimethylsulfoniumsulfit	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$

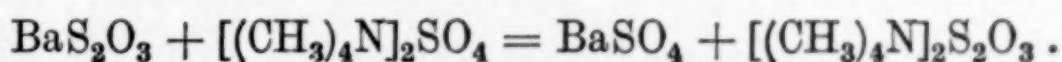
Die Leitfähigkeitswerte der Schwefeldioxydlösungen des Tetramethylammoniumdisulfits sind hier verglichen mit denjenigen von Trimethylsulfoniumsulfit $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{SO}_3$, welche etwas geringer, aber von gleicher Größenordnung sind. Zur Darstellung des Trimethylsulfoniumsulfits wurde vom Trimethylsulfoniumjodid ausgegangen, welches mittels Silberhydroxyd zur freien Base umgesetzt wurde. Aus ihrer wäßrigen Lösung wurde mit Schwefeldioxyd das Trimethylsulfoniumsulfit¹⁾ bereitet.

¹⁾ CRUM-BROWN u. A. BLAICKIE, J. prakt. Chem. (2) 23 (1881), 397.

Genaueres läßt sich einstweilen über den Zustand des Tetramethylammoniumsulfits in der Schwefeldioxydlösung nicht aussagen, da es wie zahlreiche andere Elektrolyte¹⁾ zum Teil assoziiert vorliegt, und zwar mit unbekanntem Assoziationsgrad, zum Teil aber monomolekular und dissoziiert.

2. Das Tetramethylammoniumthiosulfat

Bei dem in der vorhergehenden Abhandlung²⁾ besprochenen Auflösungs Vorgang von metallischem Zinn in einer „basenanalogen“ Lösung von Tetramethylammoniumsulfid in verflüssigtem Schwefeldioxyd trat als Nebenprodukt Tetramethylammoniumthiosulfat auf, über dessen Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd bisher nichts bekannt ist. Aus diesem Grunde wurde das Salz dargestellt und seine Schwefeldioxydlösung für sich bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurde zunächst Bariumthiosulfat³⁾ durch Umsetzung von Natriumthiosulfat und Bariumchlorid hergestellt. Es wurde so das Monohydrat $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in glänzenden Kristallblättchen erhalten. Dieses Salz ist in Wasser relativ schwer löslich, und die Umsetzung mit Tetramethylammoniumsulfat muß in einem verhältnismäßig großen Flüssigkeitsvolumen vorgenommen werden. Ungelöstes Bariumthiosulfat reagiert nämlich mit Tetramethylammoniumsulfatlösung nicht quantitativ. Das Bariumthiosulfat wurde also so lange mit kochendem Wasser versetzt, bis sich alles restlos gelöst hatte. Zu dieser Lösung wurde nunmehr eine solche von Tetramethylammoniumsulfat hinzugegeben.



Nach Einengen auf dem Wasserbad wird das Bariumsulfat durch eine feine Glasfritte abgesaugt. Das Filtrat wird weiter bis zum Auftreten von Kristallen eingedampft; das jetzt noch vorhandene Wasser wird im Vakuum über Silicagel entfernt. Es hinterbleibt ein weißes Kristallpulver, welches nochmals im Vakuum über Phosphor(V)-oxyd bei 56° C während 6 Stunden getrocknet wurde.

Die qualitative Untersuchung und quantitative Bestimmung ergab das Vorliegen des wasserfreien Tetramethylammoniumthiosulfats $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_3$.

¹⁾ G. JANDER u. H. MESECH, Z. physik. Chem. Abt. A 183 (1939), 255 u. 277.

²⁾ G. JANDER u. H. HECHT, dieses Heft S. 287.

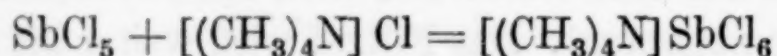
³⁾ MUTNIANSKI, Z. analyt. Chem. 36 (1897), 220.

Das Salz löst sich mit schwach gelber Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd. Gegen Thionylchlorid verhält sich die Lösung folgendermaßen: Bei tiefer Temperatur (-70°C) kann Thionylchlorid hinzugegeben werden, ohne daß eine Fällung von Schwefel eintritt. Lediglich die gelbe Farbe verschwindet, sonst erhält man eine klare, farblose Lösung. Läßt man nun aber die Lösung sich langsam erwärmen, so tritt zunächst eine Trübung auf, der aber bald die Schwefelausscheidung in flockiger Form folgt. Bei weiterem Eindunsten kann dann wieder eine Klärung der Lösung beobachtet werden, die jedoch ihre Ursache in einer Reaktion des im Überschuß vorhandenen Thionylchlorids mit dem Schwefel unter Bildung von Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) hat. Das Verhalten der Lösung von Tetramethylammoniumthiosulfat in verflüssigtem Schwefeldioxyd Thionylchlorid gegenüber gleicht also in vieler Hinsicht dem Verhalten von wäßrigen Alkalithiosulfatlösungen Säuren gegenüber.

3. Das Tetramethylammonium-hexachloroantimonat $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SbCl}_6$

Um über dieses Komplexsalz, dessen Bildung bei der Titration des Sulfitoantimonats mit Thionylchlorid festgestellt wurde¹⁾, konkretere Angaben machen zu können, wurde seine Bildung und Darstellung näher untersucht.

Die Bildung dieses Komplexsalzes im flüssigen Schwefeldioxyd konnte zunächst konduktometrisch nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Menge Antimonpentachlorid — in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst — vorgelegt und festes trockenes Tetramethylammoniumchlorid portionsweise zugegeben. Aus dem fast nicht leitenden Antimonpentachlorid und dem gut leitenden Tetramethylammoniumchlorid entsteht nach der Gleichung

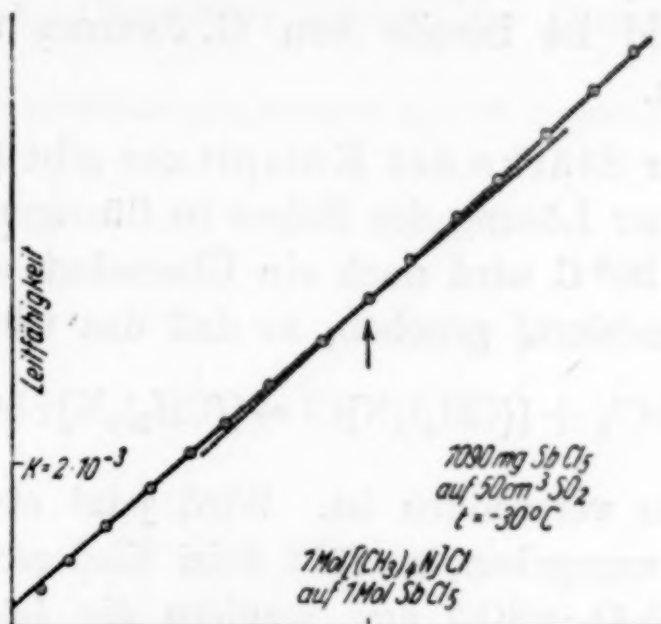


das Komplexsalz, welches, wie man aus dem relativ starken Ansteigen der Leitfähigkeitskurve (Abb. 1) sieht, ebenfalls gut leitet. Das Tetramethylammoniumchlorid leitet aber etwas besser, denn bei weiterem Zusatz desselben über das Molekülverhältnis 1 Tetramethylammoniumchlorid zu 1 Antimonpentachlorid steigt die Leitfähigkeit etwas steiler an. Es erwies sich, daß in verdünnten Lösungen der Schnittwinkel der beiden Geraden zu flach ist, um den Äquivalenzpunkt einigermaßen genau erkennen zu können. In stärker konzentrierten Lösungen, bei Einwaagen von ungefähr 1 g SbCl_5 auf

¹⁾ G. JANDER u. H. HECHT, dieses Heft S. 297.

50 cm³ Schwefeldioxyd, kann jedoch der Äquivalenzpunkt gut festgestellt werden, zumal die Meßpunkte sehr genau auf Geraden liegen. Mit der aus der Kurve abzulesenden Tatsache, daß auf 1 Mol Antimonpentachlorid 1 Mol Tetramethylammoniumchlorid verbraucht wird, ist die eben gegebene Bildungsgleichung für das Komplexsalz als richtig erwiesen.

Das Tetramethylammonium-hexachloroantimonat kann präparativ auf folgendem Wege dargestellt werden: Äquivalente Mengen



Titration von SbCl₅ mit Tetramethylammoniumchlorid

von Antimonpentachlorid und Tetramethylammoniumchlorid werden im Molekularverhältnis 1 : 1 in flüssigem Schwefeldioxyd zusammengegeben. Man läßt bei Zimmertemperatur eindunsten und entfernt die letzten Reste des Schwefeldioxyds durch Evakuieren des Gefäßes. Das Salz bleibt als weiße Kristallmasse zurück. Aus Methylalkohol kann das Salz umkristallisiert werden und wird so in schönen, wohlkristallisierten Würfeln erhalten. Merkwürdigerweise ist das Salz in Wasser auch bei 100° C sehr wenig löslich. Nach längerem Stehen mit Wasser allerdings tritt Solvolyse unter Abscheidung von Antimonsäure ein. Dieses Salz ist das Beispiel einer Substanz, die in Wasser wenig und in flüssigem Schwefeldioxyd äußerst gut löslich ist. Ähnlich liegen übrigens die Verhältnisse beim Tetramethylammoniumperchlorat, welches in kaltem Wasser auch wenig löslich, aber in flüssigem Schwefeldioxyd sehr leicht löslich ist.

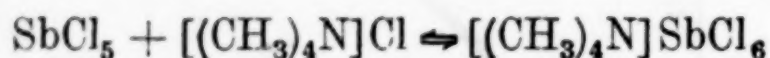
Die Analyse des aus Methylalkohol umkristallisierten Salzes ergab folgendes:

[(CH ₃) ₄ N]SbCl ₆	Ber.	Sb	29,79 %	Cl	52,1 %
	Gef.	„	30,02 %	„	51,9 %

Die Zusammensetzung des Komplexsalzes steht auch im Einklang mit der anderer Alkalisalze der Hexachloroantimonsäure, die von WEINLAND und FEIGE¹⁾ dargestellt wurden. Von diesen Salzen kristallisieren das Ammoniumsalz und Kaliumsalz mit 1 Mol Wasser ($\text{NH}_4[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$), während das Rubidiumsalz ohne Wasser kristallisiert ($\text{Rb}[\text{SbCl}_6]$).

Die Bildung des analogen Kaliumhexachloroantimonats in flüssigem Schwefeldioxyd durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Kaliumchlorid ist bereits von G. JANDER und IMMIG²⁾ beschrieben worden.

Bezüglich der Stärke des Komplexes gibt folgender Versuch Auskunft: Zu einer Lösung des Salzes in flüssigem Schwefeldioxyd von ungefähr -30°C wird noch ein Überschuß an 5 Molen Tetramethylammoniumchlorid gegeben, so daß das Gleichgewicht



stark nach rechts verschoben ist. Wird jetzt etwas Tetramethylammoniumsulfid zugegeben, so fällt kein Niederschlag von Sulfioantimonsäure ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{SO}_2$) aus, sondern die Lösung bleibt klar, während eine tetramethylammoniumchloridfreie Lösung von Antimonpentachlorid in flüssigem Schwefeldioxyd mit Tetramethylammoniumsulfid versetzt sofort eine Fällung gibt. Das Gleichgewicht ist also stark nach der Seite des Komplexes verschoben; das Löslichkeitsprodukt des $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{SO}_2$ wird noch nicht erreicht. Erst bei Zugabe ganz erheblicher Mengen an Sulfid tritt eine Trübung ein.

Zusammenfassung

Es wird die Darstellung folgender wasserfreier Tetramethylammoniumverbindungen beschrieben und ihr Verhalten im Sulfitosystem der Verbindungen untersucht.

1. Für das Tetramethylammoniumsulfid, einem „Basenanalogen“ des Sulfitosystems, wird eine Methode zur Reindarstellung angegeben, bei der die Verbindung als Pyrosulfid $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{S}_2\text{O}_5$ anfällt, wie durch Analyse bestätigt wird. Die Leitfähigkeiten in Lösungen von flüssigem Schwefeldioxyd werden mit entsprechenden Lösungen von Trimethylsulfoniumsulfid verglichen.

¹⁾ R. F. WEINLAND u. G. FEIGE, Ber. dtsh. chem. Ges. **36** (1903), 245.

²⁾ G. JANDER u. H. IMMIG, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 299.

2. Wasserfreies Tetramethylammoniumthiosulfat wird durch Umsetzung von Bariumthiosulfat mit Tetramethylammoniumsulfat erhalten und sein Verhalten in Thionylchlorid-haltigem flüssigem Schwefeldioxyd untersucht.

3. Die Darstellung und Analyse des Tetramethylammonium hexachloroantimonats wird beschrieben und sein komplexer Charakter in flüssigem Schwefeldioxyd gezeigt.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1942.

Über die Analyse von Phosphorwasserstoff

VON KARL BEYER

Zur analytischen Bestimmung von Phosphorwasserstoff sind im wesentlichen zwei Möglichkeiten gegeben:

1. Aufnahme des Gases in einem geeigneten Absorptionsmittel und eudiometrische Feststellung der Volumänderung der angewandten Gasmenge.

2. Oxydation zu Phosphorsäure und quantitative Bestimmung der gebildeten Säure.

Auf diesen Vorgängen sind im Prinzip fast alle in der Literatur beschriebenen Methoden und Untersuchungen aufgebaut. Zur gasvolumetrischen Absorptionsanalyse werden Gold-, Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalzlösungen und Oxydationsmittel enthaltende Flüssigkeiten empfohlen.

Für die Oxydation zu Phosphorsäure finden vornehmlich die Halogene Chlor, Brom und Jod und sauerstoffhaltige Verbindungen dieser Elemente Verwendung.

Die Einzelheiten der vorgeschlagenen Verfahren sind den Veröffentlichungen von G. LUNGE und E. CEDERCREUTZ¹⁾, A. JOANNIS²⁾, J. RIBAN³⁾, JOKOTE⁴⁾, C. GÖPNER⁵⁾, H. RECKLEBEN⁶⁾, L. MOSER und A. BRUKL⁷⁾, T. E. PERKS⁸⁾, I. I. STRISHEWSKI und M. D. TSCHECOWITSCH⁹⁾ und W. MÜLLER¹⁰⁾ zu entnehmen. In fast allen Fällen wurden in den angegebenen Arbeiten größere Gasmengen der quantitativen Bestimmung unterzogen. Lediglich W. MÜLLER hat sich bei seinen

¹⁾ G. LUNGE u. E. CEDERCREUTZ, Z. angew. Chem. 1897, 651.

²⁾ A. JOANNIS, Chem. Zbl. 1899, II, 142; Compt. rend. 128, 1322.

³⁾ J. RIBAN, Compt. rend. 128, 1452.

⁴⁾ JOKOTE, Arch. Hyg. Bakteriolog. 49 (1904), 275.

⁵⁾ C. GÖPNER, Chem. Industrie 34 (1911), 31.

⁶⁾ H. RECKLEBEN, Z. analyt. Chem. 54 (1915), 241.

⁷⁾ L. MOSER u. A. BRUKL, Z. anorg. allg. Chem. 121 (1922), 73.

⁸⁾ T. E. PERKS, Analyst 49 (1924), 32.

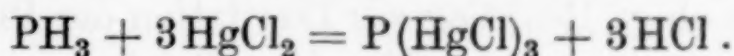
⁹⁾ I. I. STRISHEWSKI u. M. D. TSCHECOWITSCH, Chem. Zbl. 1940, II, 3073.

¹⁰⁾ W. MÜLLER, Arch. exp. Pathol. 195 (1940), 184.

Untersuchungen mit der Analyse sehr kleiner Phosphinmengen befaßt. Er leitet 2 Liter Luft durch 2 cm³ n/50-Jodlösung. Nach RECKLEBEN absorbieren aber bereits n/10-Jodlösungen zu langsam und unvollständig. Hiermit hängt es wohl zusammen, wenn MÜLLER bei Berechnung seiner Analysen einen empirischen Faktor (1 cm³ n/100-Jodlösung = 60 γ PH₃ statt theoretisch 42,5 γ) benutzt. Dieses Analysenverfahren erscheint daher nicht sehr zuverlässig, zumal Angaben über eine bei gleichbleibender Luftmenge doch zu vermutende Abhängigkeit des Faktors vom Phosphorwasserstoffgehalt fehlen.

Da sich die gasvolumetrische Analyse für die Bestimmung von Phosphorwasserstoffgas im Tierversuch wegen der Atmungsgase und sonstiger Ausscheidungsprodukte von selbst verbietet und die in den genannten Arbeiten angewandte gravimetrische Phosphorsäurebestimmung sehr zeitraubend und umständlich ist, waren diese Verfahren für unsere toxikologischen Untersuchungen ungeeignet.

Von den zuvor genannten Metallsalzen sind vor allem die Quecksilberverbindungen ausgezeichnete Absorptionsmittel für PH₃. Nach P. LEMOULT¹⁾ verdienen vornehmlich Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid für seine analytische Bestimmung Beachtung. Der genannte Autor hat sich mit dem Reaktionsmechanismus zwischen Phosphorwasserstoff und Quecksilberchlorid sehr eingehend beschäftigt. Nach seinen Angaben vermag er als starkes Reduktionsmittel Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung unter Bildung von Quecksilberphosphid bis zum metallischen Quecksilber zu reduzieren. Trägt man jedoch dafür Sorge, daß bei seiner Einwirkung auf Sublimatlösung auch ein örtlicher Überschuß vermieden wird, so bildet sich neben Salzsäure eine definierte Phosphor-Quecksilberdoppelverbindung der Formel PHg₃Cl₃. Diese Beobachtungen von LEMOULT werden von M. WILMET²⁾ bestätigt, der diese Reaktion zwischen den genannten Stoffen zu einer azidimetrischen Bestimmung ausgearbeitet hat.



Die Titration der geringen Salzsäuremengen nach WILMET bei Verwendung von Methylorange erschien bei den bei unseren Untersuchungen anfallenden Konzentrationen, im besonderen bei der Bestimmung im Tierversuch durch das Vorhandensein von Atmungskohlensäure und anderen Ausscheidungsprodukten, nicht zuverlässig genug.

¹⁾ P. LEMOULT, Compt. rend. 145 (1907), 1175.

²⁾ M. WILMET, Compt. rend. 185 (1927), 206.

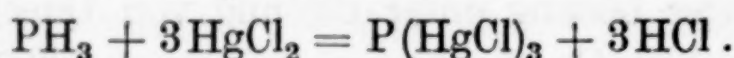
In eigenen orientierenden Versuchen bestätigte sich, daß die Absorptionsfähigkeit von Quecksilberchloridlösung für Phosphorwasserstoff ausgezeichnet ist. Es wurde daher angestrebt, diese Eigenschaft von Sublimatlösungen auf andere Weise für eine quantitative Phosphorwasserstoffbestimmung auszuwerten. Da die Quecksilber-Phosphordoppelverbindung nach MOSER und BRUKL wegen ihrer Unbeständigkeit beim Trocknen an der Luft für eine gravimetrische Bestimmung ungeeignet ist, wurde die Analyse nach der für die Bestimmung von Arsenwasserstoff bewährten Methode von K. BECK und E. MERRES¹⁾ versucht²⁾.

Die genannten Autoren absorbieren den Arsenwasserstoff in 5%iger Sublimatlösung und oxydieren dann die gebildete Arsen-Quecksilberdoppelverbindung mittels überschüssiger n/100-Jodlösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Arsensäure. Das im Überschuß vorhandene Jod wird mittels n/100-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

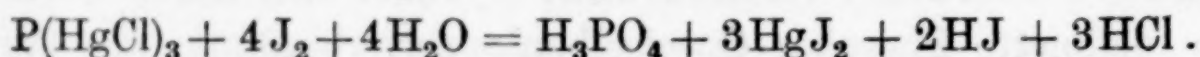
Eigene Versuche

An Hand der von BECK und MERRES gemachten Angaben wurde eine Bestimmungsmethode für Phosphorwasserstoff ausgearbeitet, die im Prinzip auf den für Arsenwasserstoff geschilderten Vorgängen beruht.

1. Quantitative Absorption in Quecksilberchloridlösung.



2. Oxydation der hierbei gebildeten Verbindung in der Sublimatlösung mittels Jodlösung zu Phosphorsäure.



Um die Brauchbarkeit dieser Reaktionen für eine quantitative Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Luft zu prüfen, war zunächst erforderlich festzustellen:

Verläuft die obige Reaktion zur Oxydation der Phosphor-Quecksilberdoppelverbindung in dem in der Gleichung wiedergegebenen Sinne? Ist es möglich, in Luft enthaltenen Phosphorwasserstoff beim Durchleiten durch Sublimatlösung in dieser quantitativ festzuhalten?

Um diese Frage zu klären, wurde in einer besonderen Apparatur, die in sich geschlossen und vollkommen mit gesättigter Kochsalz-

¹⁾ K. BECK u. E. MERRES, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 50 (1915), 38.

²⁾ Die Anregung dazu gab mir mein Lehrer, Herr Professor VON BRUCHHAUSEN.

lösung gefüllt war, Phosphorwasserstoff erzeugt und von diesem gemessene Mengen analysiert. Zur Herstellung wurde reines Phosphoniumjodid verwendet, das sich in Gegenwart von Wasser oder verdünnter Alkalilauge in reinen, gasförmigen Phosphorwasserstoff der Formel PH_3 umsetzt. Er wurde kurz vor dem Gebrauch jeweils frisch entwickelt und in einem Gasometer aus Glas von etwa 3 Liter Inhalt aufbewahrt.

A. Ausführung der Kontrollanalysen

Zur Entnahme der Analysenproben wurde der gasförmige Phosphorwasserstoff über einen Dreiwegehahn aus Glas aus dem Vorratsgefäß in langsamem Strom durch kleine Gaspipetten genau bekannten Inhalts von 0,9—12 cm³ geleitet, die mit zwei dichtschießenden Glashähnen versehen waren. Die Durchleitungsgeschwindigkeit durch die Entnahmepipetten wurde durch einen Blasenähler kontrolliert, der an das freie Ende der Gaspipetten angeschlossen war. Sie betrug im Durchschnitt 5 Liter pro Stunde bei einer Entnahmedauer von 20—30 Minuten. Diese lange Durchströmungszeit wurde gewählt, um die in den Pipetten vorhandene Luft vollständig zu verdrängen. Ein Trocknen des Phosphorwasserstoffs erfolgte nicht, da er hierbei, wie aus der Literatur hervorgeht und wie auch eigene Beobachtungen ergaben, über dem Trockenmittel teilweise unter Feuererscheinung zersetzt wird.

Nachdem das Gas über die angegebene Zeit durch die Pipetten geströmt war, wurden die beiden Hähne geschlossen. Der noch in den Ansatzstücken außerhalb der Glashähne befindliche Phosphorwasserstoff wurde durch eine Kapillare mittels Wasserstrahlpumpe aus diesen herausgesaugt. Sodann wurden die Pipetten unter Zwischenschaltung einer Glaskugel von etwa 300 cm³ Fassungsvermögen mit zwei Absorptionsflaschen verbunden, die je 50—100 cm³ 5%ige Quecksilberchloridlösung enthielten. Die Einleitungsrohre der Absorptionsflaschen waren am unteren Ende mit einer kleinen Kugel versehen, die mehrere kleine Löcher enthielt. Auf diese Weise wurde beim Durchsaugen eine Verteilung des Gasstromes erreicht, die nach unseren Erfahrungen eine quantitative Absorption sichert. Durch einen Aspirator wurde der in den Pipetten vorhandene Phosphorwasserstoff langsam von der zweiten Absorptionsflasche her angesaugt. Die Glaskugel wurde zwischen Gaspipette und Absorptionsflaschen eingeschaltet, um den Phosphorwasserstoff zur Vermeidung örtlicher Überschüsse in verdünnter Form in die Sublimatlösung einzuleiten. Das Durchleiten von Luft durch die Gaspipette und Glaskugel wurde so lange fortgesetzt, bis der Phosphorwasserstoff restlos in die Absorptionsflüssigkeit übergeführt war. In der Sublimatlösung bildete sich hierbei ein weißer bis gelber Niederschlag. Bei langsamem Durchsaugen gelang es, das Gas quantitativ in der ersten Absorptionsflasche aufzufangen. Nach beendeter Absorption wurde die Sublimatlösung der der Gaspipette benachbarten Absorptionsflasche und in den Fällen, in denen der Phosphorwasserstoff zu einem geringen Teil in die zweite Absorptionsflüssigkeit übergegangen war, beide Sublimatlösungen getrennt mit festem Kaliumjodid versetzt. Es bildete sich zunächst rotes Quecksilberjodid. Dieses löste sich bei Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid als komplexes K_2HgJ_4 auf. Die Phosphor-Quecksilberdoppelverbindung verfärbte sich hierbei

rötlich-braun [vgl. P. LEMOULT¹⁾]. Nachdem das zunächst ausgeschiedene Quecksilberjodid wieder gelöst war, wurde ein Überschuß (etwa das Doppelte der erforderlichen Menge) von n/10-Jodlösung zugesetzt. Ein Zusatz von Natriumbicarbonat ist im Gegensatz zu der gleichartigen Arsenwasserstoffbestimmung nicht notwendig, da eine Reduktion der gebildeten Phosphorsäure durch Jodwasserstoff bekanntlich nicht zu befürchten ist. Der phosphorhaltige Niederschlag löst sich nach dem Zusatz der Jodlösung bei wiederholtem Umschütteln unter Bildung von Phosphorsäure allmählich auf. Sobald der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist, wird die Jodlösung mittels n/10- bzw. n/30-Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Nach der oben gegebenen Reaktionsgleichung entspricht 1 cm³ n/10-Jodlösung 0,4255 mg und 1 cm³ n/30-Jodlösung 0,1418 mg Phosphorwasserstoff.

Diese mit bekannten Gasmengen ausgeführten Kontrollanalysen ergaben zufriedenstellende Werte. Daraus geht hervor, daß die Umsetzung zwischen Phosphorwasserstoff und Sublimat einerseits und die Oxydation der dabei gebildeten Phosphor-Quecksilberdoppelverbindung andererseits in dem obigen Sinne verläuft. Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß noch berücksichtigt werden, daß der angewandte Phosphorwasserstoff durch die Aufbewahrung unter gesättigter Kochsalzlösung sehr wahrscheinlich Spuren Feuchtigkeit enthielt.

Die Ergebnisse der Kontrollanalysen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Der Analysenfehler schwankte zwischen + 0,1 und - 0,9%.

Tabelle 1
Testanalysen mit reinem Phosphorwasserstoff

Analyse Nr.	PH ₃ in mg n/10-Jodlösung	Verbrauch	PH ₃ gef. in mg	Fehler in %
1	17,10	40,1	17,06	- 0,2
2	11,01	25,9	11,02	+ 0,1
3	1,28	9,04 n/30	1,28	± 0
4	2,19	5,11	2,17	- 0,9
5	3,92	9,22	3,92	± 0
6	2,21	5,18	2,20	- 0,5
7	1,29	3,03	1,29	± 0

Zur Überprüfung dieser Analysenergebnisse wurden ähnliche Phosphorwasserstoffproben noch auf andere Weise analysiert.

1. Oxydation durch bekannte Brommengen

Zu dieser ergänzenden Bestimmung wurden kleine Phosphorwasserstoffmengen auf dieselbe Weise aus dem Vorratsgefäß ent-

¹⁾ P. LEMOULT, Compt. rend. 139 (1904), 478.

nommen, wie zuvor beschrieben ist. Diese wurden durch Brom zu Phosphorsäure oxydiert und der Überschuß des Broms zurücktitriert.

In einen ERLENMEYER-Kolben mit Schliffaufsatz, der einen Scheidetrichter und ein seitliches Ansatzrohr trug, wurden 50 cm³ n/30-Kaliumbromatlösung und 5 g Kaliumbromid gegeben. Sodann wurde die Gaspipette mit der bekannten Probe mittels Druckschlauch an das seitliche Ansatzrohr angeschlossen. Durch Anheben des Schliffaufsatzes und gleichzeitiges Öffnen des Hahnes am Scheidetrichter wurden 10 cm³ verdünnte Salzsäure zu dem Bromat-Bromidgemisch gegeben und der ERLENMEYER-Kolben sofort verschlossen. Durch die Zugabe der Salzsäure wurde eine bekannte Menge Brom in Freiheit gesetzt. Sodann wurde der Phosphorwasserstoff aus der Gaspipette mittels Wasser quantitativ in den ERLENMEYER-Kolben gedrückt.

Beim Eintritt in den ERLENMEYER-Kolben entstanden im Innern weiße Nebel. Unter wiederholtem Umschütteln blieb der Kolben fest verschlossen 2 Stunden stehen. Nach dieser Zeit war die Oxydation zur Phosphorsäure beendet. Durch den Scheidetrichter wurden sodann unter Anwendung von geringem Druck etwa 20 cm³ 10%ige Kaliumjodidlösung in den Kolben eingeführt. Das überschüssige Brom setzte aus dem Jodid eine äquivalente Menge Jod in Freiheit. Das ausgeschiedene Jod wurde mittels n/30-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die auf diese Weise durchgeführten Analysen ergaben ebenfalls gute Werte (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2
Kontrollanalysen durch Oxydation mit Brom

Analyse Nr.	PH ₃ in mg	PH ₃ gef. in mg	Fehler in %
1	2,98	2,96	- 0,7
2	1,30	1,30	± 0,0
3	2,22	2,22	± 0,0

2. Oxydation des Phosphorwasserstoffes und kolorimetrische Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure

Da eine eindeutige Bestimmung des Phosphorwasserstoffs sich lediglich auf die Ausmittlung des Phosphors in dieser Verbindung erstrecken kann, wurden weiterhin als Beleganalysen noch Phosphorsäurebestimmungen durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden Phosphorwasserstoffmengen ähnlicher Größenordnung, wie vorher angegeben, mittels Brom zu Phosphorsäure oxydiert und diese quantitativ bestimmt. An Stelle des Bromid-Bromatgemisches wurde gesättigtes Bromwasser verwendet.

Aus den kleinen, geeichten Gaspipetten wurde in ähnlicher Weise, wie unter 1. beschrieben, der Phosphorwasserstoff mittels Wasser in Gasentnahmekugeln aus Glas von 2 Liter Fassungsvermögen

gedrückt, die mit zwei Hähnen dicht verschließbar waren. Nach quantitativer Überführung in die Glaskugeln wurde auf die gleiche Weise gesättigtes Bromwasser in starkem Überschuß in die Glaskugeln eingebracht. Nach kräftigem Umschütteln blieb das Gemisch zur Beendigung der Oxydation mehrere Stunden stehen. Sodann wurde das Bromwasser quantitativ unter öfterem Nachwaschen mit Wasser in Bechergläser ausgespült. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden zur Vertreibung des Broms bis auf ein ganz geringes Volumen eingengt. Sie wurden hierauf in ein Meßkölbchen von 50 cm³ Inhalt übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Einen gemessenen Teil dieser Lösung (2—20 cm³) benutzte man zur stufenphotometrischen Phosphorsäurebestimmung nach C. URBACH¹⁾. (Überführung von Phosphorsäure in reduzierte, blaufarbte Molybdän-Phosphorsäure und kolorimetrische Auswertung der Farbtiefe.)

Tabelle 3
Bestimmung von Phosphorwasserstoff als Phosphorsäure
nach URBACH

Analyse Nr.	PH ₃ in mg	PH ₃ gef. in mg	Fehler in %
1	3,97	3,91	— 1,5
2	5,39	5,35	— 0,7
3	3,97	3,91	— 1,5
4	2,25	2,20	— 2,2
5	2,25	2,18	— 3,1
6	4,00	3,91	— 2,3
7	5,44	5,18	— 4,8
8	4,01	3,91	— 2,5
9	5,43	5,21	— 4,0
10	3,99	3,98	— 0,3
11	2,36	2,32	— 1,7
12	1,46	1,45	— 0,7
13	5,45	5,18	— 5,0
14	1,15	1,11	— 3,5
15	0,42	0,42	± 0

Nach dieser Methodik wurden etwas schwankende Resultate erhalten. Sie sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Der Analysenfehler betrug bis zu 5%.

B. Die quantitative Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Luft

Will man Phosphorwasserstoff in Luft bestimmen, so leitet man das zu untersuchende Phosphorwasserstoff-Luftgemisch durch zwei

¹⁾ C. URBACH, Biochem. Z. **239** (1931), 28 und **268** (1934), 457.

hintereinandergeschaltete Absorptionsflaschen, wie sie zuvor bei den Kontrollanalysen beschrieben sind, die je 100 cm³ 5%ige Quecksilberchloridlösung enthalten, und verfährt, wie unter dem Abschnitt A, Kontrollanalysen mit Quecksilberchloridlösung, genau beschrieben ist.

Die Absorptionsfähigkeit einer 5%igen Quecksilberchloridlösung ist ausgezeichnet. Wir fanden bei der Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Luft aus Versuchsräumen, in denen Tiere der Einwirkung dieses Gases ausgesetzt waren, daß die Absorption bei Konzentrationen von 1 mg/Liter bei einer Durchleitegeschwindigkeit bis zu 600 Litern/Stunde in fast allen Fällen in der ersten Absorptionsflasche quantitativ war. Zu den Analysen wurden jeweils 50.—100 Liter Phosphorwasserstoff-Luftgemisch entnommen.

Durch die lebhafte Durchmischung beim Durchsaugen der Luft durch die Absorptionsflaschen werden örtliche Überschüsse von vornherein vermieden. Es kommen stets nur verhältnismäßig geringe Phosphorwasserstoffmengen mit einem hohen Überschuß an Quecksilberchlorid in Berührung.

Die nachfolgende Tabelle 4 bringt eine Zusammenstellung von Analysenzahlen, die bei der Bestimmung im sogenannten „strömenden Phosphorwasserstoff-Luftgemisch“ erhalten wurden.

Dabei wurde der Phosphorwasserstoff in einem Gasometer mit nicht genau gemessenen Mengen Stickstoff verdünnt und dieses Gemisch über ein Rotameter gleichförmig einem konstanten Luftstrom zugesetzt.

Die quantitative Untersuchung dieses Phosphorwasserstoff-Luftgemisches ergab übereinstimmende Resultate. Diese bestätigen die Zuverlässigkeit der schon durch Testanalysen belegten Methode.

Tabelle 4

Phosphorwasserstoffanalysen aus Phosphin-Luftgemischen

Versuch Nr.	PH ₃ in mg gef. im m ³	Versuch Nr.	PH ₃ in mg gef. im m ³
1	35,32	4	295,0
	35,53		295,0
	35,66	5	547,6
	35,74		559,7
2	83,14	6	979,4
	84,58		966,8
	82,72	7	958,2
	81,70		949,7
	83,56		975,3
3	94,12		
	93,96		

Um festzustellen, ob eventuell tierische Ausscheidungsprodukte die Analyse beeinflussen können, wurden auch Blindversuche ohne Phosphorwasserstoff ausgeführt. Aus dem Versuchsraum, in dem sich vier Katzen befanden, wurden unter den angegebenen Bedingungen Luftproben entnommen. In keinem Falle wurde Jod verbraucht.

Zusammenfassung

Es wird ein neues Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Luft beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Absorption des Gases in Quecksilberchloridlösung und Oxydation der hierbei gebildeten Phosphor-Quecksilberdoppelverbindung zu Phosphorsäure durch gemessene Jodlösung.

Die Methode wird durch Kontrollanalysen mit bekannten Phosphorwasserstoffmengen belegt. Der Analysenfehler betrug hierbei unter 1%.

Das Verfahren ist gegenüber den bisher bekannt gewordenen sehr einfach und schnell durchführbar. Durch die Verwendung beliebiger Gasmengen gestattet es sowohl die Bestimmung großer als auch sehr kleiner Phosphorwasserstoffmengen.

Außerdem werden noch zwei Methoden beschrieben, die lediglich zur Ausführung von Kontrollanalysen mit bekannten Phosphorwasserstoffmengen herangezogen wurden. Sie gründen sich auf die Oxydation des Phosphorwasserstoffes durch Brom zu Phosphorsäure. Während in dem einen Verfahren zur Oxydation ein Überschuß eines Bromat-Bromidgemisches angewendet wird, der jodometrisch zurückgemessen wird, erfolgt in dem andern die Oxydation mit überschüssigem Bromwasser. Nach Entfernen des überschüssigen Broms durch Verkochen wird in dem zweiten Verfahren die gebildete Phosphorsäure stufenphotometrisch nach URBACH bestimmt.

Würzburg, Pharmakologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1942.

Zur Bestimmung von „Nitrosen Gasen“

VON KARL BEYER

Mit 1 Abbildung

In der nachfolgenden Abhandlung werden zwei Analysenmethoden beschrieben, die zur Bestimmung von Nitrose, d. h. also praktisch von NO_2 , in Luft geeignet sind und die sich am Pharmakologischen Institut der Universität Würzburg in zahlreichen Untersuchungen über die Giftigkeit dieses Gases im Tierversuch bewährt haben.

Es handelt sich dabei erstens um ein maßanalytisches Verfahren, das gestattet, große Gasvolumina zu verwenden, und zweitens um eine kolorimetrische Analysenmethode nach den Angaben von W. RIMARSKI und M. KONSCHAK¹⁾, die bei der Entnahme kleiner Luftmengen sowohl die Bestimmung großer als auch sehr kleiner Nitrosekonzentrationen ermöglicht.

Beide Analysenverfahren wurden in vielen unserer Untersuchungen gleichzeitig angewandt. Durch vergleichende Bestimmungen war es uns daher möglich, die Genauigkeit beider Methoden zu überprüfen.

A. Bestimmung durch Absorption in Kaliumjodid enthaltender Natronlauge

Diese Bestimmungsmethode gründet sich im Prinzip auf folgende Vorgänge:

1. Absorption der nitrosen Gase in einer wäßrigen Lösung von Natronlauge und Kaliumjodid.
2. Quantitative Bestimmung des bei dieser Reaktion gebildeten Nitrits bzw. Nitrats als Ammoniak.

Bekanntlich reagiert das Stickstoffdioxyd mit Alkalilauge unter Bildung äquivalenter Mengen Nitrit und Nitrat. Diese Umsetzung geht verhältnismäßig langsam vor sich. Versucht man, Stickstoffdioxyd durch Durchleiten in Alkalilauge zu absorbieren, so bleibt ein Teil unabsorbiert. Selbst beim Durchleiten eines Luftstromes mit etwa 0,5—1,0 mg Stickstoffdioxyd im Liter durch 3—4 KOELLIKER-

¹⁾ W. RIMARSKI u. M. KONSCHAK, Autogene Metallbearbeit. **33** (1940), 29, 43.

Absorptionsflaschen, die je 100—200 cm³ 10%ige Natronlauge enthielten, schlug dieses schon nach kurzer Durchleitedauer bei einer Durchleitegeschwindigkeit von 200—500 Liter in der Stunde selbst durch die letzte Absorptionsflüssigkeit durch.

Setzt man aber der Alkalilauge Kaliumjodid hinzu, so wird die Aufnahmefähigkeit für Nitrose wesentlich gesteigert. Durch die Kombination von Lauge mit Alkalijodid wird erreicht, daß ein großer Teil des Stickstoffdioxyds mit dem Jodid unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Nitrit reagiert, während ein Teil unter Bildung von Nitrit und Nitrat absorbiert wird. Da eine vollständige Absorption die Voraussetzung für die quantitative Bestimmung von nitrosen Gasen ist, wurde die Absorptionsfähigkeit von kaliumjodidhaltiger Natronlauge eingehend geprüft. Gleichzeitig wurde auf Grund von Kontrollanalysen untersucht, ob das unter den angegebenen Bedingungen gebildete Nitrat und Nitrit quantitativ als Ammoniak bestimmt werden kann.

1. Ausführung von Kontrollanalysen mit bekannten Stickstoffdioxydmengen

Gaspipetten von etwa 50 cm³ Fassungsvermögen, deren Inhalt genau bestimmt war, wurden vollständig mit reinem Stickstoffoxyd gefüllt. Die Pipetten wurden sodann dichtschießend an evakuierte Gasentnahmekugeln von 2 Liter Inhalt angeschlossen und das Stickstoffoxyd quantitativ durch Nachströmenlassen von Luft in die Gasentnahmekugeln eingesaugt. Dabei ging das farblose Stickstoffoxyd in braunes Stickstoffdioxyd über. Die Gasentnahmekugeln wurden sodann unter fließendem Wasser gekühlt. Durch den hierdurch entstandenen Unterdruck war es möglich, 25—50 cm³ 5%iger Natronlauge, die 10% Kaliumjodid enthielt, in die Kugeln einzusaugen. Die Absorption des Stickstoffdioxyds in der Lauge erfolgte verhältnismäßig schnell unter Ausscheidung von Jod. Nach kräftigem Umschütteln und einer Einwirkungszeit von etwa $\frac{1}{4}$ Stunde wurde der inzwischen wieder farblos gewordene Inhalt quantitativ in einen Stehkolben von 1—2 Liter Fassungsvermögen übergeführt. Das in der Lösung enthaltene Nitrit-Nitratgemisch wurde nach DEVARDA als Ammoniak bestimmt.

Aus dem bekannten Gasvolumen wurden unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur die angewandten Stickstoffdioxydmengen berechnet.

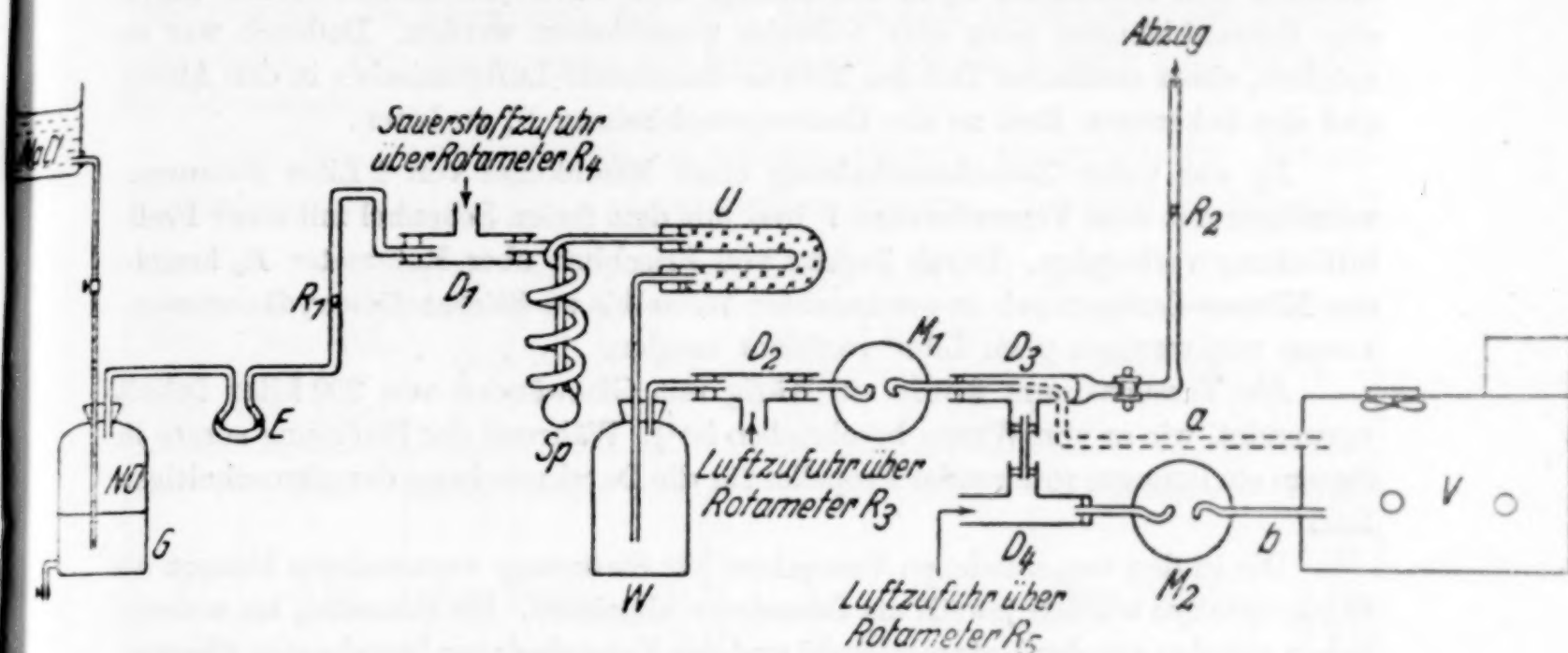
Die berechneten und durch die Analyse ermittelten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Analysen mit bekannten Stickstoffdioxydmengen

Versuch Nr.	NO ₂ in mg	Gef. NO ₂ in mg
1	99,1	99,8
2	99,3	99,8
3	99,0	100,3

2. Bestimmung von Nitrose in Luft

Da die Analyse bekannter Stickstoffdioxydmengen befriedigende Werte ergeben hatte, wurde weiterhin geprüft, ob es möglich war, in Luft enthaltene nitrose Gase quantitativ in kaliumjodidhaltiger Natronlauge zu absorbieren. Zu diesem Zwecke wurden in einer besonderen



Anlage, die in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist, Nitrose-Luftgemische hergestellt und in diesen sogenannten strömenden Luftgemischen die Nitrose quantitativ bestimmt.

Herstellung der Nitrose-Luftgemische

Reines, farbloses Stickstoffoxydgas, das nach den Angaben von W. WIRTH¹⁾ aus Nitrit bereitet worden war, wurde mittels Kochsalzlösung aus einem Gasometer *G* herausgedrückt. Von dort wurde es zum Trocknen durch eine WIELANDsche Ente *E* über konzentrierte Schwefelsäure geleitet und gelangte sodann über ein Rotameter *R*₁ in ein Dreiwegestück *D*₁ von 20 mm lichter Weite. In dieses Dreiwegeglasrohr wurde von einer Sauerstoffbombe her durch den seitlichen Ansatz ein Sauerstoffstrom mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 20 Liter pro Stunde über Rotameter *R*₄ eingeführt. Die beiden Gase vereinigten sich hier zu einem dunkelbraunen Gasmisch.

Dieses Gasmisch wurde vom Dreiwegestück *D*₁ durch eine weitlumige Glasrohrspirale *Sp*, und ein 60 cm langes und 4 cm weites U-Rohr, das vollständig mit kleinen Glasrohrstückchen gefüllt war, in eine 2 Liter fassende Weithalsflasche *W* geleitet. Durch ein Ableitungsrohr von 10 mm lichter Weite strömte es zu einem Dreiwegeglasrohr *D*₂ von 20 mm lichter Weite. Hier erfolgte erst die Vereinigung des Nitrose-Sauerstoffgemisches mit einem konstanten Luftstrom (Luftzufuhr über Rotameter *R*₃).

Die Stickoxydgase wurden auf dem langen Oxydationsweg über Spirale, U-Rohr und Weithalsflasche mit dem Sauerstoff innig durchmisch und etwa 15 Minuten in Reaktion gehalten. Es kann angenommen werden, daß in dieser Zeit die Aufoxydation von Stickstoffoxyd zum Stickstoffdioxyd vollkommen war.

¹⁾ W. WIRTH, Arch. exp. Pathol. 157 (1930), 264.

Das Nitrose-Sauerstoff-Luftgemisch gelangte zur weiteren Durchmischung in die sogenannte Mischkugel M_1 . Von dort wurde es zum Teil unverändert über den Weg a , zum Teil nach weiterem Verdünnen mit Luft über den Weg b in den Versuchsraum V eingeleitet. An die Mischkugel M_1 war daher wiederum ein Dreiwegerohr D_3 angeschlossen. Ein Schenkel des Dreiwegestückes stand mit einem weiteren Dreiwegeglasrohr D_4 in Verbindung, der andere führte durch Guttasynschlauch und Rotameter R_2 in den Abzug. Der Guttasynschlauch konnte durch eine Schraubklemme ganz oder teilweise verschlossen werden. Dadurch war es möglich, einen meßbaren Teil des Nitrose-Sauerstoff-Luftgemisches in den Abzug und den bekannten Rest zu der Dreiwegeverbindung D_4 zu leiten.

D_4 war unter Zwischenschaltung einer Mischkugel von 2 Liter Fassungsvermögen mit dem Versuchsraum V und mit dem freien Schenkel mit einer Preßluftleitung verbunden. Durch Zufuhr von Frischluft über Rotameter R_5 konnte das Nitrose-Luftgemisch in gewünschter Weise bis zu Stickstoffdioxidkonzentrationen von wenigen γ im Liter verdünnt werden.

Als Versuchsraum wurde ein Käfig mit Glaswänden von 200 Liter Inhalt verwendet, wie er von WIRTH beschrieben ist¹⁾. Während der Strömung sorgte in diesem ein langsam rotierender Propeller für die Durchmischung der nitroshaltigen Luft.

Die in den verschiedenen Versuchen zur Strömung verwendeten Mengen an Stickstoffoxyd wurden jeweils am Gasometer abgelesen. Sie stimmten im wesentlichen mit den aus der Rotameterzahl und der Versuchsdauer berechneten überein.

Die in den Versuchsraum V geleiteten Nitrose-Luftgemische wurden bei sehr niederen Nitrogehaltem nur nach der kolorimetrischen Methode analysiert.

Entnahme und Analyse von Luftproben

Die Entnahme der Analysenproben zur quantitativen Bestimmung der „Nitrosen Gase“ in dem aus bekannten Mengen Stickstoffoxyd, Sauerstoff und Luft bereiteten Gemisch erfolgte aus dem Versuchsraum V . Um der Analysenmethode eine weitgehende Genauigkeit zu geben, wurde angestrebt, möglichst große Luftmengen aus dem Versuchsraum zu entnehmen. Es wurden zu diesem Zweck durch eine Öffnung in der Glaswand zwei hintereinandergeschaltete Absorptionsflaschen nach KOELLIKER dichtschießend an den Versuchsraum angeschlossen. Jede Absorptionsflasche enthielt zur Aufnahme der Nitrose 200 cm³ 5%ige Natronlauge, der noch 10% Kaliumjodid zugesetzt waren. An die KOELLIKER-Absorptionsflaschen war eine weitere einfache Waschflasche mit 100 cm³ Kaliumjodidstärkelösung angeschlossen. Von dieser führte eine Druckschlauchleitung über einen Trockenturm mit Blau-Gelfüllung, ein Rotameter und eine Gasmeßuhr zu einer Chemikersaugpumpe. Zwischen Gasmeßuhr und Saugpumpe war in die Schlauchverbindung ein Dreiwegehahn eingeschaltet. Mittels der Saugpumpe konnte aus dem Versuchsraum ein konstanter Luftstrom bis zu 2000 Liter pro Stunde angesaugt werden. Durch Regulieren des Dreiwegehahns wurde die gewünschte Entnahmegeschwindigkeit eingestellt. Der aus dem Versuchsraum entnommene Luftstrom passierte nacheinander die jodidhaltige Natronlauge, die Kaliumjodidstärkelösung, Trockenturm und zur Messung der Ansauggeschwindigkeit und Gasmenge noch Rotameter und Gasmeßuhr.

¹⁾ W. WIRTH, Arch. exp. Pathol. 157 (1930), 264.

Im allgemeinen wurden Entnahmegeschwindigkeiten von 300—600 Liter, teilweise sogar solche bis zu 900 Liter pro Stunde gewählt. Die angesaugten Luftmengen bewegten sich zwischen 50 und 150 Liter.

Die in der einfachen Waschflasche enthaltene Kaliumjodid-Stärkelösung diente lediglich als Indikator zur Feststellung, ob bei der beschriebenen Versuchsanordnung die Absorption der Nitrose quantitativ war.

Bei den vorgenannten Durchleitgeschwindigkeiten und bei Entnahmen bis zu 150 Liter war die Absorption mit 10% Kaliumjodid enthaltender Natronlauge quantitativ. Die Bestimmung des Nitrits und Nitrats erfolgte nach DEVARDA als Ammoniak.

Die bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Einzelbestimmungen stimmten untereinander überein. Sie sind in Tabelle 2

Tabelle 2. Stickstoffdioxyd-Luft-Gemische

Ver- such Nr.	Ber. NO ₂ in mg pro Liter	Gef. NO ₂ in mg pro Liter	Ver- such Nr.	Ber. NO ₂ pro Liter in mg	Gef. NO ₂ in mg pro Liter
1	0,80	ohne Tiere: 0,64 0,65 0,63	4	0,32	mit Katzen: 0,25 0,25 0,23
2	0,85	ohne Tiere: 0,77 0,74 0,76	5	0,85	ohne Tiere: 0,66 0,67 mit Meerschw.: 0,54
3	1,9	ohne Tiere: 1,45 1,44 1,42 1,51	6	0,96	ohne Tiere: 0,52 0,85 0,87 mit Katzen: 0,63 0,62

und zum Teil in Tabelle 6 aufgeführt, in denen sie mit den Werten aus der kolorimetrischen Analyse verglichen werden. Nebenbei geht aus diesen Tabellen hervor, daß beim Einbringen von Tieren in stickstoffdioxydhaltige Luft die Konzentration erheblich absinkt, was bei toxikologischen Arbeiten nicht immer beachtet wird.

B. Stufenphotometrische Bestimmung der „Nitrosen Gase“ mittels ILOSVAY-Reagens

Dieses Verfahren ist von RIMARSKI und KONSCHAK genau ausgearbeitet. Es wurde zu unseren Untersuchungen lediglich auf eine stufenphotometrische Bestimmung umgestellt. Die Reaktion zwischen ILOSVAY-Reagens und „Nitrose“ ist so empfindlich, daß sich sehr geringe Nitrosenkonzentrationen von wenigen γ im Liter genau bestimmen lassen.

Das Verfahren beruht auf der Bindung der „Nitrosen Gase“ an Alkalilauge und dem kolorimetrischen Nachweis des bei der Absorption gebildeten Nitrits mittels ILOSVAY-Reagens (Sulfanilsäure und α -Naphthylaminsalz).

RIMARSKI und KONSCHAK verglichen die Farblösungen, die sie bei ihren Nitrosebestimmungen erhielten, im Kolorimeter mit den Färbungen bekannter Nitritlösungen. Die Rotfärbung, die bei der Reaktion zwischen Nitrit und ILOSVAY-Reagens bei starker Verdünnung entsteht, wurde dagegen in unseren Untersuchungen im ZEISS'schen Stufenphotometer quantitativ ausgewertet.

I. Analyse bekannter Nitritlösungen

Es war zunächst erforderlich, die Extinktion solcher Lösungen zu bestimmen, deren Nitritgehalt genau bekannt war und deren Farbtiefe für die stufenphotometrische Auswertung geeignet erschien. Zu diesem Zwecke wurde wie folgt verfahren:

Von einer Stammlösung, die 10 mg Natriumnitrit in 100 cm³ Wasser enthielt, wurden genau gemessene Mengen zwischen 0,2 und 1,3 cm³ in ein Meßkölbchen von 100 cm³ gegeben. Diesen geringen Nitritmengen wurden nacheinander 25 cm³ n/1-Natronlauge, 2,5 cm³ Eisessig und 20 cm³ ILOSVAY-Reagens zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde die Lösung umgeschüttelt. Auf die Zugabe der Reagensflüssigkeit entstand jeweils eine mehr oder minder starke Rotfärbung. Die erhaltenen Farblösungen wurden nach 5 Minuten langem Stehen mit einem gleichen Gemisch wie zuvor aus n/1-Natronlauge, Eisessig und ILOSVAY-Reagens bei 20° zur Marke aufgefüllt. Sodann wurde die Farblösung in eine Küvette gefüllt und gegen die farblose Mischung aus Natronlauge, Eisessig und ILOSVAY-Reagens unter Verwendung von Grünfilter S 53 photometriert. Der Farbtiefe entsprechend wurden 10, 20 oder 30 mm lange Küvetten verwendet.

Für jede Analyse wurden etwa 10 Ablesungen vorgenommen und der Mittelwert berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Fixpunkte wurden in einem Koordinatensystem eingetragen und zwar auf der Ordinate die Extinktionswerte und auf der Abszisse die γ -Werte an Natriumnitrit für 100 cm³ Flüssigkeit. Die Verbindungslinie der erhaltenen Fixpunkte ergab eine gerade Linie. Die Extinktion entsprach für 10 γ Natriumnitrit in 100 cm³ Wasser einem Wert von 0,106—0,107.

II. Ausführung von Testanalysen mit bekannten Nitrosemengen

In Ergänzung der Nitritbestimmungen wurden nach der gleichen Methode bekannte Mengen von Stickstoffdioxyd analysiert.

Es wurden, wie unter A I näher ausgeführt, Stickstoffoxydmengen von ungefähr 50 cm³ in evakuierte Gasentnahmekugeln eingesaugt und das gebildete Stickstoffdioxyd an n/1-Natronlauge gebunden. Zu diesem Zweck verblieb das Nitrose-Laugegemisch unter wiederholtem Umschütteln mindestens 2 Stunden in den verschlossenen Glaskugeln. Sodann wurde die Laugelösung unter Nachspülen mit n/1-Natronlauge in einen Meßkolben von 500 cm³ übergeführt. Von dieser Lösung wurde ein genau gemessener, geringer Anteil zur Farbreaktion mit ILOSVAY-Reagens verwandt.

Aus den abgelesenen Extinktionen wurden an Hand der Analysenergebnisse mit bekannten Nitritmengen die Analysenwerte für Stickstoffdioxyd berechnet

und eine der Natriumnitritkurve entsprechende Kurve für Stickstoffdioxyd im gleichen Koordinatensystem aufgestellt, die gestattete, direkt aus der erhaltenen Extinktion die Nitrosemengen in γ abzulesen.

Nach dieser Analysenmethodik wurden in den einzelnen von uns durchgeführten Versuchen übereinstimmende Werte gefunden. Sie sind mit den Kontrollanalysen aus dem zuvor beschriebenen Verfahren in Tabelle 3 verglichen.

Tabelle 3
Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden

Versuch Nr.	Ber. NO ₂ in mg	Gef. NO ₂ in mg nach RIMARSKI u. KONSCHAK, stufenphotometrisch	Gef. NO ₂ in mg über NH ₃
1	99,1	99,6	99,82
2	99,34	97,2	99,82
3	99,0	99,6	100,3

Die bei den Kontrollanalysen gefundenen Werte für beide Verfahren stimmen untereinander und im Vergleich mit den berechneten Mengen gut überein. Der Analysenfehler lag im allgemeinen unter 1%, bei einer Analyse betrug er allerdings 2,1%.

III. Analyse von „Nitrosen Gasen“ in Luft

Die Bestimmung der „Nitrosen Gase“ in Luft erfolgte in analoger Weise wie die Analyse der bekannten Nitrosemengen. Aus dem Versuchsraum V wurden zu diesem Zwecke bestimmte Mengen der selbst-bereiteten Luft-Nitrosegemische entnommen und in diesen Proben das Stickstoffdioxyd ermittelt.

Zur Analysenentnahme wurden die schon bei den Kontrollversuchen erwähnten Glaskugeln von etwa 2 Liter Fassungsvermögen verwendet, deren Inhalt genau bekannt war. Diese wurden vor jeder Probeentnahme sorgfältig gereinigt und die Hähne dichtschießend mit reiner Vaseline eingefettet. Sodann wurden sie auf einen jeweils gleichen Unterdruck evakuiert (Manometer). Mittels Druckschlauch wurden sie hierauf an ein Glasrohr angeschlossen, das durch einen durchbohrten Gummistopfen in den Versuchsraum hineinragte und aus dem eine Zeitlang das zu untersuchende Luftgemisch auströmt war. Durch langsames Öffnen des Hahnes der Entnahmekugel, der an das Glasrohr angeschlossen war, wurde das Nitrose-Luftgemisch in diese eingesaugt. Nach Druckausgleich wurde der Glashahn geschlossen. Die Kugeln wurden sodann unter fließendem Wasser gekühlt und jeweils 10–25 cm³ n/1-Natronlauge in diese eingesaugt. Nach kräftigem Umschütteln blieben die Entnahmegefäße über 2 Stunden liegen, und dann erfolgte der quantitative Nachweis des Nitrits, wie S. 326 unter II ausgeführt ist. Zur Aufnahme der in den Entnahmekugeln vorhandenen Laugelösung dienten je nach der zu erwartenden Nitrosekonzentration Meßkolben von 25–500 cm³. Die anzuwendende Menge der Nitrit-Nitratlösung zur Farbreaktion wurde so gewählt, daß die Extinktion in einem günstigen Ablesebereich lag und den Wert 1,3 nicht überstieg.

Die Analysenmethode mit ILOSVAY-Reagens wurde im Gegensatz zu der Bestimmung über das Ammoniak, die nur verhältnismäßig große Nitrosemengen zu bestimmen gestattet, sowohl zur Untersuchung von Luftgemischen mit verhältnismäßig hohen als auch sehr niedrigen Nitrosekonzentrationen angewandt. Die erhaltenen Ergebnisse waren durch ihre gute Übereinstimmung befriedigend. Sie sind in zwei Tabellen gesondert aufgeführt. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse von 0,3—1,6 mg Stickstoffdioxid im Liter, Tabelle 5 lediglich die Analysenzahlen aus stark verdünnten Nitrose-Luftgemischen mit γ -Werten.

Tabelle 4. Stickstoffdioxid-Luft-Gemische

Ver- such Nr.	Ber. NO ₂ in mg pro Liter	Gef. NO ₂ in mg pro Liter	Ver- such Nr.	Ber. NO ₂ pro Liter in mg	Gef. NO ₂ in mg pro Liter
1	0,96	ohne Tiere: 0,82 0,81 mit Tieren: 0,60 0,68 0,68 0,65	3	0,36	ohne Tiere: 0,365 0,365 mit Tieren: 0,32 0,31 0,32 0,29
2	0,48	ohne Tiere: 0,46 0,46 mit Tieren: 0,40 0,40 0,40 0,42 0,41 0,40	4	1,6	ohne Tiere: 0,34 0,34 mit Tieren: 1,64 1,46 1,46 1,44 1,46 1,60 1,44

Tabelle 5. Starke verdünnte Gemische

Ver- such Nr.	Ber. NO ₂ in γ pro Liter	Gef. NO ₂ in γ pro Liter	Ver- such Nr.	Ber. NO ₂ in γ pro Liter	Gef. NO ₂ in γ pro Liter
1	6	ohne Tiere: 5,3 6,2 mit Tieren: 5,9 5,4 5,4 5,6	3	30	ohne Tiere: 33,7 mit Tieren: 25,3 24,1 27,3 24,8 23,1
2	14	ohne Tiere: 5,4 11,1 11,2 mit Tieren: 10,6 11,3 14,7 13,6 16,2 13,8	4	90	ohne Tiere: 87,5 88,4 85,7 87,1
			5	108	ohne Tiere: 108 109 108 104 105

C. Vergleich der beiden Analysenmethoden

Zum Schluß sind in Tabelle 6 noch die Ergebnisse aus drei Versuchen zum Vergleich der beiden Analysenmethoden zusammengestellt. In diesen Versuchen wurde während der Entnahme von 5 Analysen zur stufenphotometrischen Nitrosebestimmung über eine Zeit von 20—30 Minuten eine Analyse zur Bestimmung der Nitrose als Ammoniak gezogen. Es sollte dadurch ein guter Durchschnitt erreicht werden. Aus den übereinstimmenden Befunden geht hervor, daß beide Methoden gleich gut und zuverlässig erscheinen, wenn es sich um die Bestimmung von Milligrammwerten handelt.

Tabelle 6. Vergleich der beiden Methoden
(Versuchstiere: Meerschweinchen)

Versuch Nr.	Ber. NO ₂ in mg pro Liter	Gef. NO ₂ in mg pro Liter			
		Stufenphotometer		Bestimmung als Ammoniak	
		Einzelwerte	Mittelwert		
1	1,9	ohne Tiere:	1,41	1,17	ohne Tiere: 1,44
		mit Tieren:	1,16		mit Tieren: 1,10
			1,25		
			1,16		
			1,18		
			1,09		
2	0,96	ohne Tiere:	0,81	0,64	ohne Tiere: 0,79
		mit Tieren:	0,60		mit Tieren: 0,65
			0,68		
			0,65		
			0,68		
			0,61		
3	0,36	mit Tieren:	0,32	0,32	mit Tieren: 0,32
			0,31		
			0,32		
			0,29		
			0,34		
			0,34		

Zusammenfassung

Es werden zwei Analysenverfahren zur Bestimmung von „Nitrosen Gasen“ in Luft beschrieben, nämlich

1. eine titrimetrische Bestimmung als Ammoniak nach Absorption in Kaliumjodid enthaltender Natronlauge;

2. eine stufenphotometrische Bestimmung nach der kolorimetrischen Methode von RIMARSKI und KONSCHAK. Sie basiert auf dem Nachweis des Nitrits mittels ILOSVAY-Reagens nach Absorption der Nitrose in Alkalilauge.

Für die Bestimmung hoher Nitrosekonzentrationen sind beide Verfahren gleich gut geeignet. Die Methode nach den Angaben von RIMARSKI und KONSCHAK besitzt gegenüber der Bestimmung als Ammoniak einige Vorteile. Sie gestattet einerseits die Bestimmung sehr kleiner Nitrosemengen von wenigen γ und andererseits die Entnahme vieler Analysen in kurzer Zeit.

Der Analysenfehler bei der Bestimmung bekannter Mengen Stickstoffdioxid in Kontrollanalysen betrug für beide Verfahren etwa 1%,

Würzburg, Pharmakologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1942.

Über Carboxoniumsalze

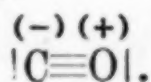
1. Mitteilung Das Acetyl-fluoborat

Von F. SEEL

Mit 3 Abbildungen im Text

1. Zusammenhang der Untersuchungen und Problemstellung

Die große Ähnlichkeit zahlreicher physikalischer Eigenschaften¹⁾ von Kohlenoxyd und molekularem Stickstoff hat LANGMUIR²⁾ auf die Vermutung geführt, daß der „Isosterismus“ auch eine ähnliche Bindungsweise zur Folge haben könne, und daß die übliche Formulierung $C=O$ in Analogie zu $N\equiv N$ durch $C\equiv O$ zu ersetzen sei. Für die Annahme einer anderen als der zweifachen Bindung im Kohlenoxydmolekül spricht auch die Tatsache, daß die Arbeit zur Spaltung der C-O-Bindung in Ketonen und Aldehyden um rund 70 kcal/Mol³⁾ kleiner ist als beim Kohlenoxyd. Kohlenoxyd ist hiermit als Derivat der C-O-Dreifachbindung zu betrachten, was sich mit den Mitteln der gebräuchlichen Elektronenvalenzstrichformeln folgendermaßen darstellen läßt:



Diese Bindungsart hat — bisher — dem Kohlenoxyd seine isolierte Stellung innerhalb der Vielzahl organischer Verbindungen verschafft.

Aufgabe und Problemstellung der mit nachfolgender Arbeit begonnenen Versuchsreihe ist, festzustellen, ob weitere Derivate des Kohlenoxyds existieren, welche die C-O-Dreifachbindung noch enthalten, sowie diese Verbindungen in ihren Eigenschaften des näheren zu charakterisieren.

¹⁾ Vgl. H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik **24**, Teil 2, S. 977, 2. Aufl. Berlin 1933.

²⁾ J. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **41** (1919), 1543. — Ferner W. HÜCKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27** (1921), 305.

³⁾ Aus den Daten von H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik **24**, Teil 2, S. 1004. Vgl. auch A. v. WEINBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **53** (1920), 1347, 1519. — A. EUCKEN, Liebigs Ann. Chem. **440** (1924), 111.

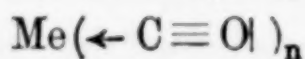
In der gegebenen Formulierung des Kohlenoxydmoleküls enthält dieses am Kohlenstoff noch ein sogenanntes „einsames“ Elektronenpaar. Atome, die ein solches besitzen, zeichnen sich aber durch Aufnahmefähigkeit gegenüber Protonen oder Kationen aus. Dies gab zu der Vermutung Anlaß, daß auch vom Kohlenoxyd sogenannte „Onium“-derivate existieren müßten, ebenso wie von Ammoniak, Wasser und Stickstoff sich die Ammonium-, Oxonium- und Diazonium-salze ableiten. Insbesondere zu den letzteren bestünde dabei eine enge Beziehung:



Die Isosterie beider Ionen könnte man dann dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die ersteren als „Carboxonium-ionen“ bezeichnet.

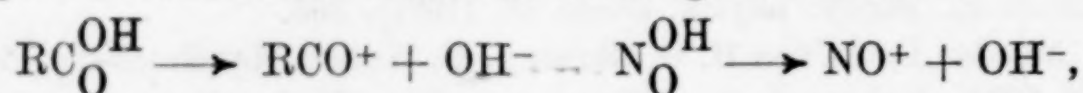
Es heißt dies natürlich nicht, daß die beiden Verbindungsreihen auch ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen müßten. Für die Reaktivität spielt eine wesentliche Rolle die Aufspaltbarkeit der Dreifachbindung, deren Richtung wiederum eng mit der Polarisierung der Bindungselektronen zusammenhängt. Im ersten Fall ist deren Verteilung gegen das Sauerstoffatom verschoben (infolge dessen hoher Kernladungszahl), so daß sich die Bindung auch in Richtung auf dieses „aufrichtet“ und Substituenten am Kohlenstoffatom angreifen. Die Polarisierung der Dreifachbindung hat auch zur Folge, daß die Ladung des Ions nicht eindeutig am Sauerstoff- oder Kohlenstoffatom lokalisierbar ist. — Bei den Diazoniumverbindungen findet die Polarisierung der Elektronenladung in Richtung auf das positiviert quaternäre Stickstoffatom statt, wodurch die Substitution am äußeren Stickstoffatom bevorzugt eintritt (Azokupplung). Hinsichtlich der Polarisierung der Elektronen verhalten sich Carboxonium- und Diazoniumionen also gerade umgekehrt.

Die Bindungsbetätigung des einsamen Elektronenpaares wird auch durch die Existenz anorganischer Koordinationsverbindungen des Kohlenoxyds, der sogenannten Metallcarbonyle¹⁾



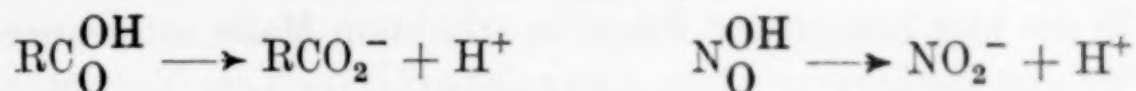
nahegelegt, so daß auch hierdurch die Frage nach deren eigentlichen organischen Analogen, den Carboxoniumderivaten, gegeben war.

Die Betrachtung der diskutierten „Carboxoniumionen“ zeigt, daß es sich hier um die Ionen der Carbonsäureradikal- oder Acylgruppe handelt. Vergleicht man sie mit den zugrunde liegenden Carbonsäuren selbst, so zeigt sich, daß sie offenbar auf eine basenanaloge Dissoziation derselben zurückgehen müssen:



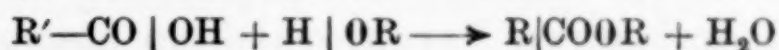
¹⁾ Vgl. besonders W. HIEBER, Die Chemie 55 (1942), 7.

welche neben der Säuredissoziation



wirksam sein müßte und als Parallellfall in der skizzierten Weise bei der salpetrigen Säure bereits wahrscheinlich gemacht werden konnte¹⁾. Carbonsäuren verhielten sich danach gewissermaßen amphoter, indem sie nicht nur als Säuren, sondern auch als Basen wirksam werden könnten.

Es möge im Zusammenhang mit der Forderung eines amphoteren Verhaltens der Carbonsäuren noch kurz angeführt sein, daß sich durch Untersuchungen der Kinetik der Veresterung mittels eines Alkohols, dessen Hydroxylgruppe das Sauerstoffisotop ¹⁸O enthielt, ergab, daß sich dasselbe nach der Reaktion nicht im Wasser befand²⁾. Es ist dies nur nach dem Mechanismus



denkbar. Bei der Veresterung wirkt also der Alkohol als Säure (Protonendonator) und die — hydroxylabspaltende — Carbonsäure als Base³⁾.

Obwohl die Existenz von Carbonsäureradikationen $[\text{RCO}]^+$ bereits von VAN'T HOFF, EULER, WALDEN⁴⁾ u. a. postuliert worden ist, ist die Darstellung von Salzen, welche solche Ionen als Kationen enthalten, bis jetzt noch nicht im Hinblick auf derartige Erwägungen, sondern auf Grund eines völlig anders gearteten Interesses erfolgt: Im Zusammenhang mit dem Studium der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese wurde durch FAIRBROTHER⁵⁾ auf Grund von Untersuchungen (mittels radioaktivem Aluminiumchlorid) an der Verbindung $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ erstmalig für dieselbe die Struktur $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{AlCl}_4$, also die eines Acylsalzes, wahrscheinlich gemacht. Mit Rücksicht darauf wird heute für die unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid und dergleichen verlaufenden Acylierungsreaktionen allgemein ein kationoider Substituierungsmechanismus angenommen⁶⁾. Tatsächlich befassen sich aber alle diese Arbeiten nur wenig mit den

¹⁾ I. L. KLINKENBERG, Chem. Weekbl. **35** (1938), 197. — F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942), 308.

²⁾ I. ROBERTS u. H. C. UREY, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 2391.

³⁾ Über die Bedeutung der Carboxoniumionen für eine allgemeine Theorie der Acylierungsreaktionen soll an anderer Stelle später berichtet werden.

⁴⁾ VAN'T HOFF, Vorlesungen III, 80, 105, 117 (1900). — H. v. EULER, Z. phys. Chem. **36** (1901), 409. — P. WALDEN, Z. phys. Chem. **43** (1903), 464.

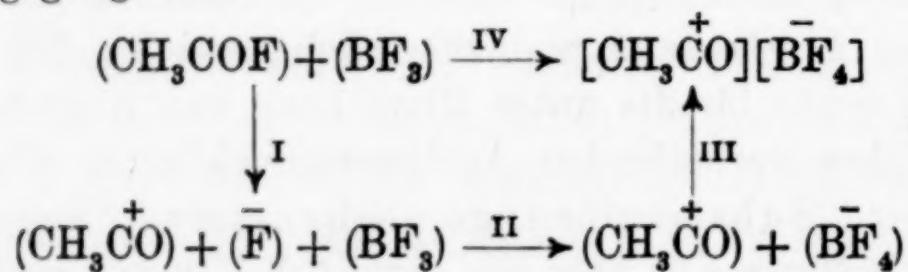
⁵⁾ F. FAIRBROTHER, J. chem. Soc. [London] **1937**, 503.

⁶⁾ E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, Berlin 1940. S. 194. (Dort finden sich auch bereits entsprechende Formulierungen der Acylsalze.)

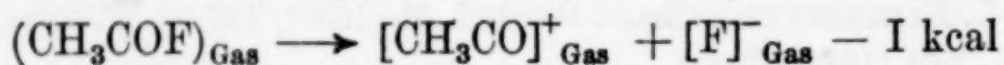
grundlegenden Existenzbedingungen dieser Ionen. Es wird deshalb die hier behandelte Frage in erhöhtem Maße interessieren.

Für die Isolierung eines charakteristischen Vertreters der diskutierten Acyl- oder Carboxoniumsalze erschien zunächst das Derivat der Borfluorwasserstoffsäure als besonders geeignet, konnte doch deren Anion $[\text{BF}_4]^-$ durch die Bildung wohldefinierter Salze bereits in mehreren Fällen zur Charakterisierung sonst nur schwer faßbarer organischer und anorganischer Kationen beitragen¹⁾. Die Ursache dieser präparativen Brauchbarkeit der genannten Säure ist einerseits in der stabilisierenden Wirkung des komplexen Anions begründet, dessen Bildung nach DE BOER und VAN LIEMPT²⁾ unter beträchtlichem Energiegewinn — 70 kcal/Mol — verläuft; andererseits besitzen die Fluoborate ebenso wie die entsprechenden isomorphen Perchlorate ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen.

Durch die von MEERWEIN dargestellten Typen $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{BF}_3$ und $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{BCl}_3$ ³⁾, welche allerdings nur unterhalb — 70° faßbar sind, war die Existenz einer beständigeren Verbindung $\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{BF}_3$ bereits wahrscheinlich. Trotzdem erschien es angebracht, vor Beginn der Synthese durch eine energetische Überlegung die Möglichkeit einer solchen abzuschätzen, wobei gleichzeitig die Frage ihrer salzartigen Struktur zu behandeln war. Es ist dies durch die Betrachtung des folgenden, schrittweise durchgeführten Kreisprozesses möglich, wobei von gasförmigem Acetylfluorid und Borfluorid ausgegangen ist:



Die Ionentrennungsarbeit des Acetylfluorids (Schritt I)



kann man sich aus den Anteilen zusammengesetzt denken:

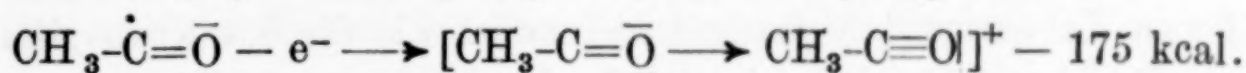
¹⁾ Es sei hier an die Darstellung tertiärer Oxoniumsalze, z. B. $[\text{O}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{BF}_4]^-$ durch H. MEERWEIN [J. prakt. Chem. (2) 147 (1937), 257] oder des Nitrosylborfluorides $[\text{NO}]^+[\text{BF}_4]^-$ durch E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ [Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927), 219] erinnert.

²⁾ J. H. DE BOER u. J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 (1927), 130.

³⁾ H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. (2) 134 (1936), 67.

- Trennungsarbeit der C-F-Bindung = 115 kcal¹⁾
- Ionisierungsenergie des CH₃CO-Radikals
- + Elektronenaffinität des Fluors = 95 kcal²⁾.

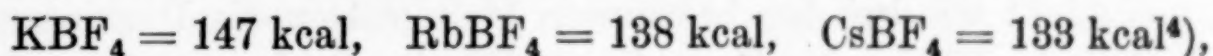
Exakte Messungen von Ionisierungsarbeiten organischer Radikale liegen nun allerdings nur beim Methyl und Äthyl³⁾ vor. Man kann jedoch die Ionisierungsenergie des Acetylradikals dadurch annähernd bestimmen, daß man die bei der Ionisierung größtenteils aufzuwendende COULOMB-Arbeit vom Äthyl übernimmt und fernerhin berücksichtigt, daß die geschaffene Möglichkeit der Ausbildung einer Dreifachbindung einen Energiegewinn bringt. Mit den Werten — 245 kcal³⁾ für die Ionisierungsenergie des Äthylradikals und + 70 kcal, der Energiedifferenz von C-O-Dreifach- und C-O-Zweifachbindung (vom Kohlenoxyd übernommen), ergibt sich



Mit diesem Wert wird die Ionentrennungsarbeit des Acetylfluorids — 195 kcal (I). Der durch die Bildung des BF₄-Komplexes erreichte Energiegewinn (II) ist (wie bereits zitiert)



so daß die Bildungsenergie der gasförmigen Ionen [CH₃CO]⁺, [BF₄][−] (I + II) — 125 kcal wird. Dieser Betrag wird von den Gitterenergien bekannter Fluorborate tatsächlich überschritten:



wodurch I + II + III positiv und der direkte Schritt IV möglich wird. Hiermit ist aber die Existenzmöglichkeit des Acetylfluoborates bewiesen.

Es sei hervorgehoben, daß dies nur als Carboxoniumsalz mit C—O-Dreifachbindung denkbar ist, da die Bildung eines sog. „Carbenium“-Derivates⁵⁾ bei weitem nicht die Unterschreitung der Gitterenergie der Fluoborate ermög-

1) Nach H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik 24, Teil 2, S. 977 2. Aufl. Berlin 1933.

2) J. E. MAYER u. L. HELMHOLZ, Z. Physik 75 (1932), 19.

3) R. G. J. FRASER u. T. N. JEWETT, Physic. Rev. 50 (1936), 1091; Proc. Roy. Soc. [London] A 160 (1937), 563.

4) J. H. DE BOER u. J. A. M. VAN LIEMPT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 (1927), 130. (Annähernde Berechnung aus der Dichte mittels der Formel

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{d}{M}}.$$

5) Über Carbeniumderivate vgl. auch R. A. OGG JR., J. Amer. chem. Soc. 61 (1932), 1946.

lichen würde. Auch eine Mesomerie zwischen der Carbenium- und Carboxoniumform des Acetyliums



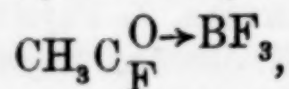
würde nicht den genügenden Energieüberschuß bringen, da der Energiesonderanteil bei der Kopplung zweier Grenzstrukturen größenordnungsmäßig höchstens die Hälfte einer Bindungsenergie beträgt (nach PAULING und SHERMAN¹⁾) etwa 1 eV = 23 kcal/Mol). Die Carbeniumform des Ions kann deshalb an dessen Grundzustand nicht beteiligt sein, möglicherweise spielt sie aber bei den Reaktionen des Acyliums (als „angeregte“ Struktur im „Reaktionsknäuel“) eine Rolle.

Durch eine entsprechende Rechnung ergibt sich [mit der Ionisierungsenergie des Stickoxyds 216 kcal²⁾ und der Trennungsarbeit der N-F-Bindung 76 kcal³⁾] die Bildungsenergie der gasförmigen Ionen des Nitrosyl-fluoborats aus Nitrosylfluorid und Borfluorid zu - 127 kcal. Da die Gitterenergie des Acetylfluoborats infolge des größeren Kations mit Sicherheit kleiner ist wie die des Nitrosylfluoborats [145 kcal⁴⁾] und der in der Rechnung benutzte Wert für die Ionisierungsenergie des Acetylradikals deren untere Grenze darstellen dürfte, ist zu erwarten, daß ersteres unbeständiger sein wird als letzteres, was man in der Tat bestätigt findet.

Wenn so die (Carbonsäure-) Acylsalze allgemein unbeständiger sein dürften als die entsprechenden Nitrosylderivate und die Oniumsalze des Kohlenoxyds dem Chemiker so wenig ausgeprägt erschienen und sogar entgangen sind, dann liegt das daran, daß hier nicht wie bei den bekannten Metallsalzen die Ionisierungsarbeiten der Kationen (Acetyl \approx 175 kcal Stickoxyd/Nitrosyl = 216 kcal) hauptsächlich maßgebend sind, sondern neben den geringeren Einflüssen der Gitterenergien in erster Linie die hohen Trennungsarbeiten von Atombindungen (C-F 114 kcal, N-F 76 kcal), mit anderen Worten die Rückbildungstendenz homöopolar gebauter Verbindungen.

Selbstverständlich stellen die durchgeführten Berechnungen mangels genauer Daten nur eine grob qualitative Annäherung dar.

Für die Verbindung $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$ wäre noch die Formulierung



mit dem Sauerstoffatom des Acetylfluorids als Additionszentrum für das Borfluorid, denkbar, welche hauptsächlich von P. PFEIFFER für

¹⁾ L. PAULING u. J. SHERMAN, J. chem. Phys. 1 (1933), 606.

²⁾ C. A. MACKAY, Physic. Rev. (2) 24 (1924), 324.

³⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932), 3577.

⁴⁾ Aus der Dichte (nach G. WILKE-DÖRFURT u. E. BALZ) berechnet.

derartige „Molekülverbindungen“ bevorzugt worden ist¹⁾. Da die folgenden experimentellen Ergebnisse eine derartige Auffassung eindeutig zugunsten der Fluoboratform widerlegen, ist die letztere Formulierung gleich von vornherein allgemein gebraucht worden.

2. Darstellung und chemisch-physikalisches Verhalten des Acetyl-fluoborates

Die Darstellung des Acetyl-fluoborats ist nur durch direkte Kondensation der beiden Komponenten Acetylfluorid und Borfluorid möglich:



Die Reaktion findet dabei sowohl beim direkten Aufeinandertreffen der beiden Komponenten statt, wie sie auch z. B. durch Einleiten von Borfluorid in eine Lösung von Acetylfluorid in einem gegenüber ersterem indifferenten Mittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, flüssigem Schwefeldioxyd und dergleichen durchgeführt werden kann. Die Gewichtszunahme entspricht hierbei dem durch obige Gleichung gegebenen Molekularverhältnis.

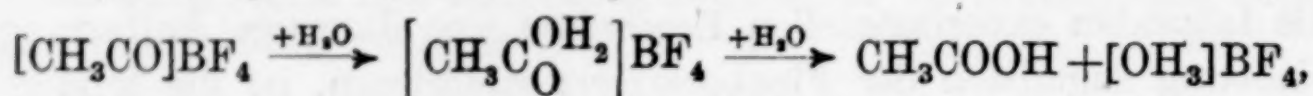
Acetyl-fluoborat stellt so dargestellt ein farbloses mikrokristallines Pulver dar. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es bereits eine beträchtliche Borfluoridtdension, welche mit sinkender Temperatur schnell abnimmt und bei -50° praktisch 0 ist. Beim Siedepunkt des Acetylfluorids tritt ohne Schmelzen quantitativ Zerfall in die beiden Komponenten ein. Hierbei kann die Verbindung leicht in eine gekühlte Vorlage sublimiert werden. Im zugeschmolzenen Rohr kann man reine, trockene Präparate längere Zeit aufbewahren. An der (feuchten) Luft zersetzt sich Acetyl-fluoborat schnell unter Ausstoßen weißer Nebel von Borfluorid-dihydrat; gleichzeitig wird der heftig reizende Geruch des Acetylfluorids bemerkbar. Als Rückstand verbleiben ölige Tropfen von Borfluorid-diessigsäure $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ als Sekundärprodukt der Wirkung von Borfluorid auf die durch Hydrolyse gebildete Essigsäure.

Chemisches Verhalten gegen anorganische Verbindungen

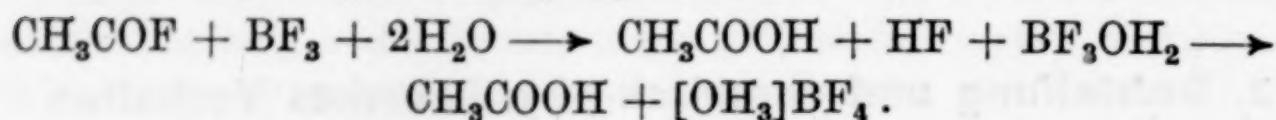
Die Einwirkung von Wasser auf Acetyl-fluoborat liefert unter außerordentlicher Wärmeentwicklung als Endprodukte der Hydrolyse Essigsäure und Borfluorwasserstoffsäure. Für den Reaktionsablauf sind hierbei zwei Möglichkeiten denkbar:

¹⁾ P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen 1927, 104/105, 2. Aufl.

a) die Hydratation des Acylions



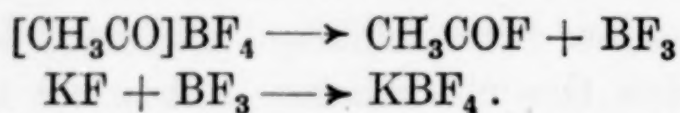
b) die Hydrolyse der Spaltprodukte



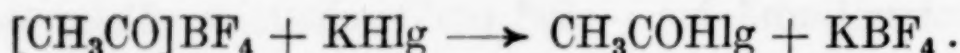
Eine Entscheidung über beide Reaktionsmechanismen ist nicht möglich, wahrscheinlich verlaufen beide nebeneinander. — Mit wenig Wasser bildet sich Borfluorid-diessigsäure.

Die Hydrolyse konnte mit Vorteil zur Analyse des Acetyl-fluoborates herangezogen werden. Man zersetzt mit gesättigter Kaliumsulfatlösung und titriert mit Kalilauge Schwefelsäure u. Essigsäure gegen Methylrot und Phenolphthalein.

Mit trockenem Kaliumfluorid setzt sich Acetyl-fluoborat zu Kalium-fluoborat und Acetyl-fluorid um, ein Vorgang, welcher zweifellos über eine Dissoziation des Acetyl-fluoborates verläuft:



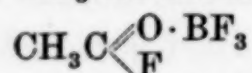
In ionisierenden Mitteln, wie flüssigem Schwefeldioxyd oder Borfluoridäther lassen sich jedoch auch Ionenreaktionen ausführen: So liefert die Einwirkung der Salze Kaliumchlorid, -bromid, -jodid die entsprechenden Carbonsäurehalogenide:



Daß diese Reaktion exotherm sein muß, läßt sich aus folgender Betrachtung sehen, wobei U die entsprechenden Gitterenergien, I und V die Iontrennungsarbeit und Verdampfungswärme des Acetylchlorids bedeuten.

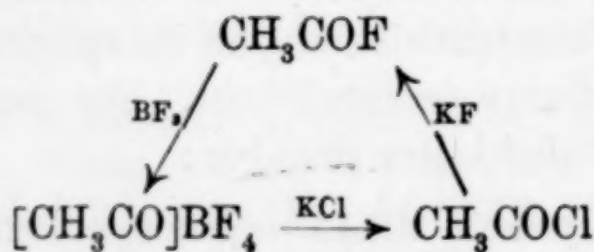
$$\begin{array}{ccccccc} -U_{\text{KCl}} + U_{\text{KBF}_4} & -U_{\text{CH}_3\text{COBF}_4} & +I_{\text{CH}_3\text{COCl}} & +V_{\text{CH}_3\text{COCl}} & & & \\ -164 & > 0 & > 162 & +10 & = > 0 \text{ kcal} \end{array}$$

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß diese Reaktion endotherm sein müßte, wenn die Verbindung $\text{CH}_3\text{COF} + \text{BF}_3$ die Struktur



besitzen würde, also das Fluoratom des Acetylfluorids noch am Kohlenstoff gebunden wäre, da die Iontrennungsarbeit der C—F-Bindung um 31 kcal größer ist als die z. B. der C—Cl-Bindung (aus den Trennungsarbeiten der Atome unter Berücksichtigung der Elektronenaffinitäten der Halogene).

Diese Ergebnisse lassen sich in folgendem Kreisprozeß veranschaulichen



Acetyl-fluoborat ist also noch aktiver als die reaktionsfähigen Carbonsäurehalogenide.

Kaliumperchlorat und Kaliumsulfat ergeben mit Acetyl-fluoborat keine destillierbaren Produkte, offenbar existieren auch von diesen Säuren Acylsalze der Art $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{ClO}_4$ und $[\text{CH}_3\text{CO}]_2\text{SO}_4$.

Sehr instruktiv ist die Umsetzung von Acetyl-fluoborat mit Nitriten. Primär entsteht dabei Acetylnitrit:



Dieses ist nun nicht in dem Sinne wirksam, welchen der gebräuchliche Name nahelegt, sondern — da die Bildungstendenz der NO^+ -Ionen größer ist als die der CH_3CO^+ -Ionen — als „Nitrosylacetat“ und setzt sich demgemäß mit weiterem Acetyl-fluoborat zu Nitrosylfluoborat um:

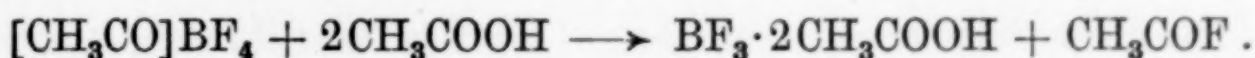


Arbeitet man dabei genau nach den durch die beiden Gleichungen gegebenen stöchiometrischen Verhältnissen, so läßt sich das Nitrosylfluoborat durch (Hochvakuum-) Sublimation isolieren. (Bei einem Überschuß von Nitrit wäre dies infolge der Umsetzung $\text{NOBF}_4 + \text{NaNO}_2 \longrightarrow \text{NaBF}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$ nicht möglich.)

Verhalten gegen organische Verbindungen

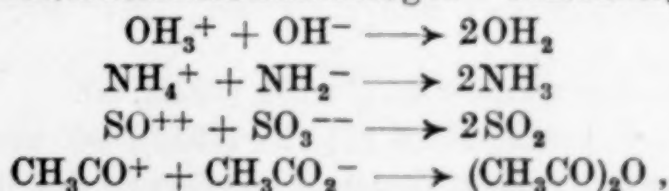
Die Einwirkung von Alkohol auf Acetyl-fluoborat liefert erwartungsgemäß Essigester. Die Alkoholyse dürfte hierbei ebenso wie die Hydrolyse kaum nach einem einheitlichen Mechanismus verlaufen.

Die Umsetzung mit Essigsäure und anschließende (Vakuum-) Destillation ergibt Acetylfluorid und Borfluorid-diessigsäure.



Die Einwirkung auf Acetate führt zur Bildung von Essigsäureanhydrid; wie später gezeigt wird, konnte der Ablauf der Reaktion auch konduktometrisch verfolgt werden.

Da es sich hierbei im wesentlichen um die Vereinigung zweier komplementärer Ionen — CH_3CO^+ und CH_3CO_2^- — handelt, kann man diese Reaktion zu der Reihe bekannter „neutralisationsanaloger“ Umsetzungen zählen, z. B.:



wobei das zugrundeliegende Neutralsystem das Essigsäureanhydrid ist.

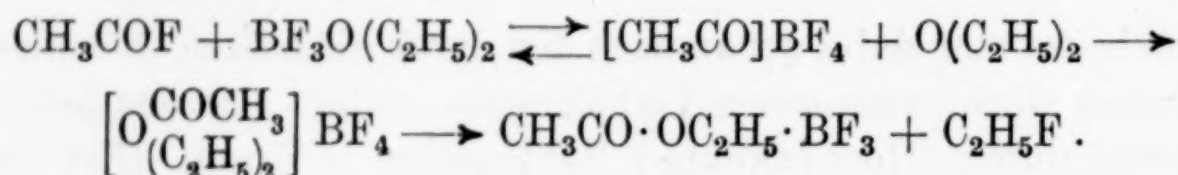
Salpetrigsäureester eignen sich präparativ am besten zur Überführung des Acetyl-fluoborates in Nitrosyl-fluoborat



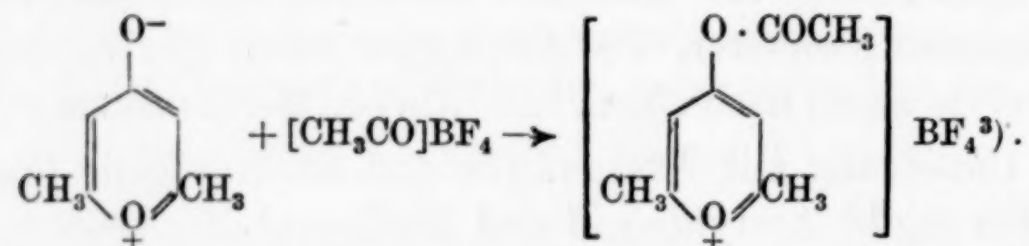
Äther wird in der Kälte zunächst nicht verändert; bei gelindem Erwärmen destilliert Acetylfluorid ab und Borfluoridäther bleibt zurück.



Wird dafür gesorgt, daß Acetylfluorid im System verbleibt, so erfolgt bei höheren Temperaturen eine Spaltung des Äthers in (Borfluorid-) Essigester und Äthylfluorid. Wie MEERWEIN¹⁾ gezeigt hat, ist hierbei der wirksame Teil nicht das Haloidätherat, sondern die Acetylverbindung des anorganischen Halogenids, so daß der Vorgang folgendermaßen darzustellen ist:



Zweifellos ist dabei die intermediäre Bildung eines tertiären Acyloxoniumsalzes²⁾ plausibel. Wirklich faßbar sind solche Salze jedoch nur bei besonderer Stabilisierung des Oxoniumtyps, was durch folgende Reaktion des Acetyl-fluoborates mit Dimethylpyron dargelegt werden konnte:



Die Kernacetylierung von Benzol mittels Acetyl-fluoborat verläuft infolge der Zerfallstendenz des letzteren ziemlich träge, ist aber prinzipiell durchführbar. Auch die Anwendung höherer Temperatur gibt infolge der kondensierenden Wirkung des Borfluorids kein besseres Ergebnis als die einfachen bekannten Acylierungsmethoden.

Wenn so das Acetyl-fluoborat keine Vorteile vor den gebräuchlichen, leicht zugänglichen Acylierungsmitteln bietet, dann kann es

¹⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. [2] 134 (1932), 60.

²⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. [2] 134 (1932), 60 und 147 (1937), 257.

³⁾ Die von MEERWEIN noch diskutierte Acylierung des Ringsauerstoffatoms ist aus valenztheoretischen Gründen wohl auszuschließen.

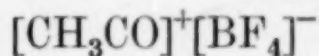
doch mit Erfolg als „wasserfreie“ Borfluorwasserstoffsäure gebraucht werden, welche einen guten Ersatz für die wasserfreie Perchlorsäure darstellt. Es konnten z. B. in glatter Reaktion Triphenylcarbinol und -chlormethan in das Triphenylcarbenium-fluoborat übergeführt werden:



Es ist dabei nicht nötig, das etwas schwierig zu handhabende Acetyl-fluoborat zuerst zu isolieren, es genügt, nach Zusatz von Acetylfluorid Borfluorid in das Reaktionsgemisch einzuleiten.

Leitfähigkeitsmessungen und Titrationsen

Da durch die chemisch-experimentellen Untersuchungen und die eingangs durchgeführte energetische Überlegung die Elektrolytstruktur des Acetyl-fluoborates in dem Sinne



bereits nahegelegt war, erschien es wünschenswert, diese durch Leitfähigkeitsuntersuchungen an Lösungen der Verbindungen noch unmittelbar nachzuweisen.

Voraussetzung hierfür war die Auffindung von Lösungsmitteln, in welchen die Substanz auch bei tieferen Temperaturen genügend löslich war und welche von Borfluorid nicht verändert wurden. Gleichzeitig mußte das Lösungsmittel auf die Ionen $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ und $[\text{BF}_4]^-$ stark solvatisierend wirken, um durch eine hinreichende Solvatisierungsenergie — welche in Lösungen an die Stelle der Gitterenergie des festen Zustandes tritt — die Existenz dieser Ionen gegenüber den neutralen Molekülen der Komponenten CH_3COF und BF_3 zu garantieren.

Als Lösungsmittel erwies sich besonders flüssiges Schwefeldioxyd und in geringerem Maße Acetylchlorid¹⁾ geeignet. Bei ersterem war auch die Möglichkeit, es leicht in absolut trockenem und reinem Zustand zu erhalten, eine günstige Vorbedingung für die Versuchsdurchführung.

Die nachstehende Tabelle sowie das Diagramm zeigen die spezifischen bzw. molaren Leitfähigkeiten von Acetyl-fluoborat in flüssigem Schwefeldioxyd und Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen sowie zum Vergleich die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten (Kaliumjodid) in flüssigem Schwefeldioxyd.

¹⁾ Die Verbindung $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{BF}_3$ dissoziiert, wie schon erwähnt, bereits bei -70° .

Tabelle 1. Leitfähigkeitswerte

fl. Schwefeldioxyd:								
<i>t</i> (Temperatur)	−70°	−60°	−50°	−40°	−30°	−20°	−10°	0°
<i>v</i> (Verdünnung) ¹⁾	70,8	72,2	73,6	74,9	76,3	77,7	79,0	80,4
Acetyl-fluoborat:								
$\kappa \cdot 10^6$ (spez. Leitfähigk.)	179	140	106	75	47	27	14	8
Λ (molare Leitfähigkeit)	12,7	10,1	7,8	5,6	3,6	2,1	1,1	0,6
Kaliumjodid:								
$\kappa \cdot 10^6$	455	533	602	650	679	690	686	663
Λ	32,2	38,5	44,3	48,7	51,8	53,6	54,2	53,3
Acetylchlorid:								
Acetyl-fluoborat:								
<i>v</i>	42,1	42,6	43,3	43,8	44,4	45,0	45,5	46,1
$\kappa \cdot 10^6$	8,9	7,5	6,3	5,2	4,1	3,2	2,6	2,1
Λ	0,37	0,32	0,27	0,23	0,18	0,14	0,12	0,10

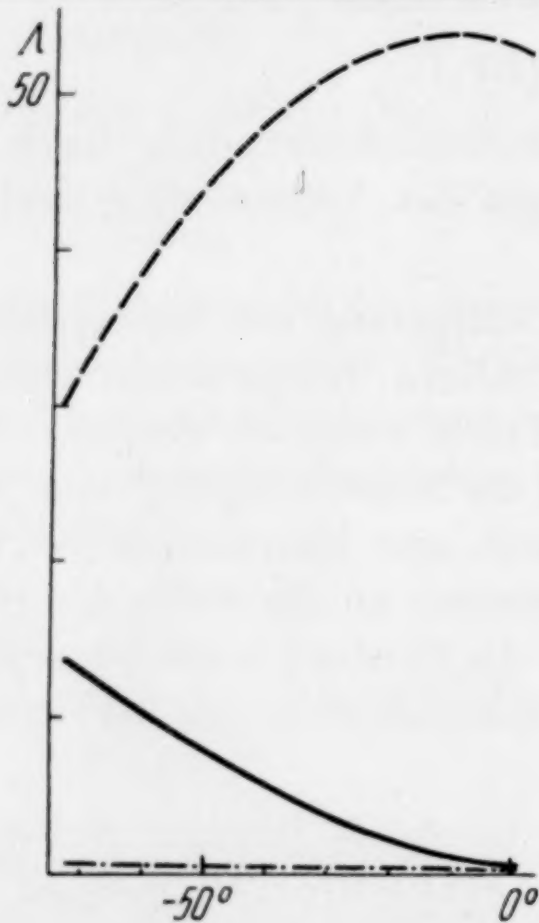


Abb. 1

Kurven molarer Leitfähigkeiten
—— [CH₃CO]BF₄ in fl. SO₂ $v_0 = 80,4$
---- KJ in fl. SO₂ $v_0 = 80,4$
-.-.- [CH₃CO]BF₄ in CH₃COCl $v_0 = 46,1$.

bemerkt, der energieliefernde Prozeß bei der Bildung der Ionen des Acetyl-fluoborats. Acetyl-fluoborat verhält sich also in flüssigem Schwefeldioxyd wie ein schwacher Elektrolyt.

¹⁾ Der Verdünnungsgrad ändert sich wegen der Volumkontraktion des Schwefeldioxyds beim Abkühlen.

Die Leitfähigkeit von Acetyl-fluoborat in flüssigem Schwefeldioxyd ist also in der Nähe des Schmelzpunktes von SO₂ von derselben Größenordnung wie die eines echten binären Elektrolyten (Kaliumjodid), wird aber mit steigender Temperatur schnell kleiner. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist schon in Gebieten negativ, wo er bei den starken Elektrolyten noch positiv ist. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß der Zerfall der nicht sehr stabilen Ionensolvate mit wachsender Annäherung an den Siedepunkt des Schwefeldioxydes besonders stark einsetzt. Die Solvation ist aber, wie bereits

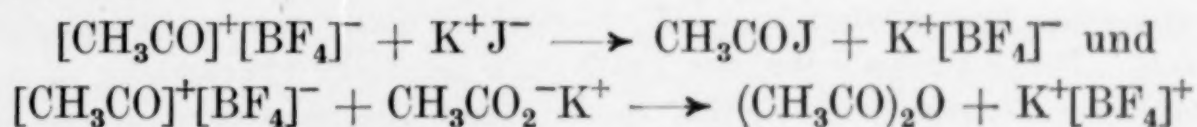
In Acetylchlorid zeigt der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zwar denselben temperaturabhängigen Effekt, ihre Ordinatenwerte sind aber im Vergleich zur Schwefeldioxydlösung sehr klein. Es werden also sehr wenig Ionen gebildet, obwohl die Dielektrizitätskonstante beider Lösungsmittel annähernd gleich ist (CH_3COCl $\epsilon_{20} = 15,5$; SO_2 $\epsilon_{14,5} = 13,8$). Ursache hierfür ist das geringe Solvatisierungsvermögen des Acetylchlorids.

Im Hinblick auf eine mögliche Betrachtung des Acetylfluoborats als Carbeniumsalz erschien es von Interesse zu untersuchen, ob der erste Schritt der Solvation in einer Anlagerung eines Moleküls Schwefeldioxyd mittels einer echten chemischen Bindung bestand:



Ein solches Verhalten des Acetylfluoborats war jedoch schon durch seine geringe Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd (etwa 20 mMol/l bei -50°) unwahrscheinlich, und es gelang auch nicht, durch Einleiten von Borfluorid in Acetylfluorid und flüssigem Schwefeldioxyd eine entsprechende Verbindung zu erhalten. Es fiel sofort reines Acetylfluoborat aus.

Die Elektrolytstruktur des Acetylfluoborats konnte in sehr schöner Weise dadurch anschaulich gemacht werden, daß die beiden Reaktionen



beim Schmelzpunkt des flüssigen Schwefeldioxyds ($-72,5^\circ$) konduktometrisch verfolgt wurden.

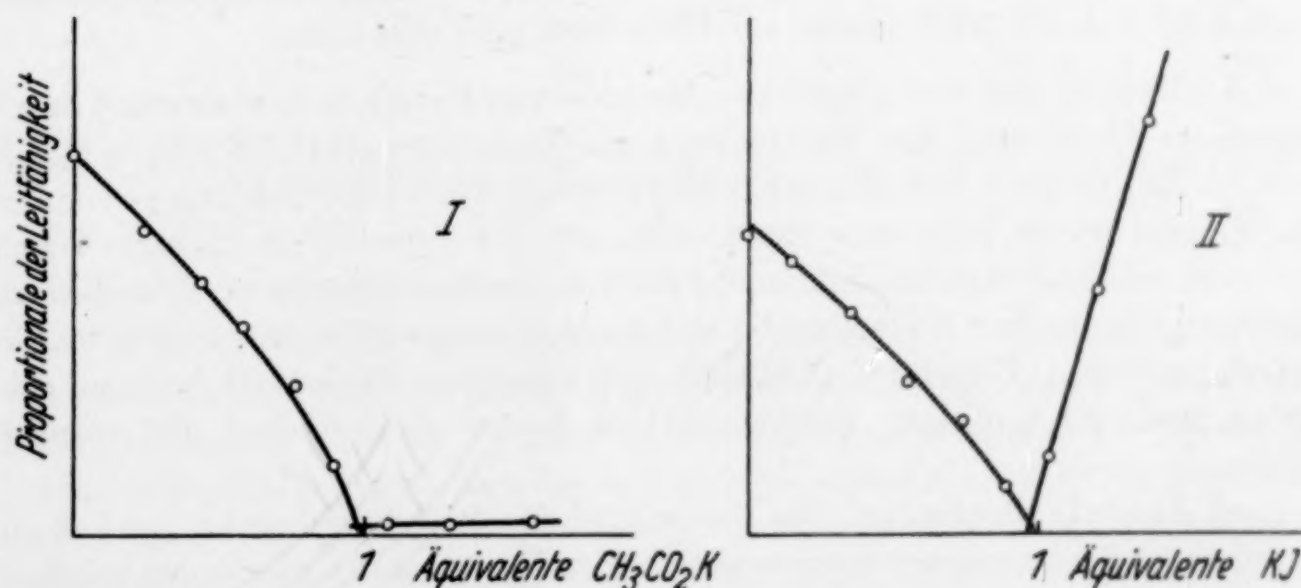


Abb. 2. Leitfähigkeitstitrationsen von Acetylfluoborat mit Kaliumacetat (I) und Kaliumjodid (II) in flüssigem Schwefeldioxyd

Im ersteren Fall bildet sich zunächst unlösliches Kaliumfluoborat und nur wenig leitendes Acetyljodid, bis bei Überschuß von Kalium-

jodid die Leitfähigkeit wieder ansteigt. Im zweiten Versuch entsteht vor Erreichung des „Neutralisationspunktes“ unlösliches Kaliumfluoborat und der Nichtelektrolyt Essigsäureanhydrid; nach dem hierdurch verursachten Absinken steigt die Leitfähigkeit nicht mehr wesentlich an, weil auch Kaliumacetat in flüssigem Schwefeldioxyd schwer löslich ist.

3. Experimenteller Teil

A. Darstellung des Acetyl-fluoborates

a) Acetylfluorid. Zur Darstellung des benötigten Acetylfluorids hat sich das von NESMEJANOW und KAHN¹⁾ angegebene Verfahren, welches das Arbeiten in Glasapparaturen gestattet, bestens bewährt. Es wird hierbei Kaliumfluorid mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zur Umsetzung gebracht: 120 g Kaliumfluorid werden mit 200 g Essigsäureanhydrid erwärmt und zu diesem Gemisch allmählich 280 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Das Acetylfluorid entweicht dann als kontinuierlicher Gasstrom. Da beim Trockenwerden des Reaktionsgutes (durch die Bildung von Benzoesäureanhydrid) die Ausbeute sehr verschlechtert wird, empfiehlt es sich — in Abänderung der von den genannten Autoren gegebenen Vorschrift — wie bereits erwähnt, von vornherein von etwa der doppelten Menge berechneten Essigsäureanhydrids auszugehen. Nach zweimaliger fraktionierter Kondensation in hintereinander geschalteten U-Rohren (-50°) erhält man etwa 80 g eines vollständig reinen und chlorfreien Produktes vom Siedepunkt 20° (720 mm). Die Aufbewahrung des Präparates geschieht zweckmäßig in einem sogenannten SCHLENK'schen Gefäß, dessen eines Ausgangsröhrchen mit einer kleinen Schliffkappe verschlossen ist, während das andere abgeschmolzen wird; durch Abdestillieren lassen sich hieraus bequem beliebige Mengen entnehmen. Sämtliche Teile der zur Darstellung benützten Apparatur sind zweckmäßigerweise einschließlich des Vorratsgefäßes mit Glasschliffen zu verbinden.

b) Borfluorid wurde nach der Methode von BALZ und SCHIEMANN²⁾ durch thermische Zersetzung des Phenyldiazonium-fluoborates $[C_6H_5NN]BF_4 \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$ in einer von WIBERG³⁾ angegebenen Apparateanordnung gewonnen. Das Fluorid wurde nach dem Entströmen aus der Zersetzungsapparatur zuerst durch ein mit Eis gekühltes Schlangenrohr von der Hauptmenge des Fluorbenzols befreit und dann einer dreimaligen Kondensation unterworfen, was sich in hintereinanderliegenden U-Rohren (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) bequem ausführen läßt. Es war dann von den letzten Resten mitgerissenen Fluorbenzols befreit.

c) Acetyl-fluoborat. Die Darstellung des Acetyl-fluoborates geschah am besten durch Zusammenkondensieren der beiden Komponenten unter gewöhnlichem Druck. In ein geeignetes, vorher mit reinem, trockenem Stickstoff gefülltes Kondensationsgefäß wird zuerst Borfluorid und dann auf das locker anfallende Produkt

¹⁾ A. N. NESMEJAOW u. E. J. KAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 372.

²⁾ G. BALZ u. G. SCHIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1186.

³⁾ E. WIBERG u. W. MATHING, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937), 696.

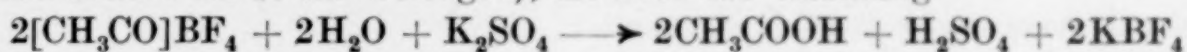
die berechnete Menge Acetylfluorid kondensiert. Beim Auftauen und beginnenden Sieden des Borfluorids erfolgt die Reaktion. Man erwärmt schließlich auf Raumtemperatur und entfernt durch kurzes Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe (unter Vorschalten eines P_2O_5 -Rohres) etwa überschüssiges Acetylfluorid. Das Acetylfluoborat fällt dann als vollkommen trockenes, farbloses Pulver an. Es ist bereits analysenrein. Vor der Weiterverarbeitung stellt man es zweckmäßig in ein Kältebad (-50°) ein. Die Ausbeuten betrugen zumeist 70–80% d. Th.

Acetylfluoborat läßt sich auch durch Einleiten von gasförmigem Borfluorid in ein Gemisch von Acetylfluorid mit einem gegenüber ersterem indifferenten Mittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, flüssigem Schwefeldioxyd und dgl. erhalten. In allen Fällen fällt das Salz sofort aus, es ist aber schwer, es von den genannten Medien zu trennen.

Beim Sättigen von 2,48 g Acetylfluorid in 10 cm³ Chloroform wurden so 2,64 g Borfluorid aufgenommen, entsprechend 97% d. Th.

B. Chemisches Verhalten des Acetylfluoborates

a) Zersetzung mit Wasser und Analyse. Etwa 0,2 g des Acetylfluoborates werden auf der Schnellwaage in ein mit trockenem Stickstoff gefülltes SCHLENK'sches Rohr mit Schliffkappe und Hähnen eingewogen, kurz evakuiert und eine kalt gesättigte Kaliumsulfatlösung eingesaugt. Es tritt dabei unter Erwärmung augenblicklich Hydrolyse ein, wobei ein Niederschlag von Kaliumfluoborat entsteht. Hierauf wird mit möglichst wenig Wasser bzw. gesättigter Kaliumsulfatlösung in ein Becherglas übergespült (die Gesamtflüssigkeitsmenge soll nicht mehr als 50 cm³ betragen); die nach der Gleichung



gebildeten Säuren können unter Anwendung von Methylrot und Phenolphthalein mit n/10-KOH titriert werden.

0,2257 g Subst.: 17,2 cm³ n/10-KOH mit M.-R., zusätzlich 17,3 cm³ mit Phth.

0,1941 g „ 14,6 „ „ „ „ 14,7 „ „

[CH ₃ CO]BF ₄ :	ber.	CH ₃ CO	33,1	BF ₄	66,9
	gef.	„	32,8	„	66,7
		„	32,6	„	66,2

Die Analysenergebnisse fielen infolge der Flüchtigkeit der Substanz meist etwas zu niedrig aus.

Einwirkung von Acetylfluoborat auf Salze:

b) Natriumfluorid. In ein mit Schliffstopfen verschließbares Kölbchen wurden etwa 5 g trockenes Natriumfluorid und anschließend eine bekannte Menge Acetylfluoborat eingefüllt. (Letzteres ließ sich durch Wägen des verschlossenen, mit NaF beschickten Kölbchens vor und nach Zusatz des Acetylfluoborates bequem bestimmen.) Das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln bei Raumtemperatur 3 Stunden sich selbst überlassen und anschließend das gebildete Acetylfluorid auf dem Sandbad bei gelinder Wärme abdestilliert. Durch abermalige Wägung ergab sich dessen Menge sowie das Gewicht des gebundenen Borfluorids.

1,280 g [CH ₃ CO]BF ₄	ergaben	0,620 g CH ₃ COF	ber.	0,610 g
	und	0,660 g BF ₃	„	0,669 g
	entspr.	1,071 g NaBF ₄	„	1,080 g

c) Kaliumchlorid und -bromid. Wie unter Natriumfluorid angegeben wurde ein Langhalskölbchen zuerst mit etwa 3 g KCl bzw. KBr und dann mit einer bekannten Menge Acetyl fluoborat beschickt. Nach dem Einhängen in ein Kältebad von -70° (Alkohol/Trockeneis) wurden etwa 5 cm^3 trockenes (wie bei den Leitfähigkeitsmessungen vorbereitetes) Schwefeldioxyd einkondensiert und das Gemisch 3 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde durch Wegnehmen des Kältebades zuerst das Schwefeldioxyd und dann auf dem Wasserbad das gebildete Acetylchlorid bzw. -bromid abdestilliert. Die Gase wurden mittels eines gleichzeitig durch die Destillationsapparatur geleiteten Stickstoffstroms in die mit einer salpetersauren Silbernitratlösung beschickte Vorlage geleitet. Das entstandene Silberhalogenid erlaubte dann Rückschlüsse auf die gebildete Menge der flüchtigen Halogenverbindungen.

0,3942 g $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{BF}_4$ ergaben mit KCl 0,4101 g AgCl
entspr. 0,2781 g $\text{CH}_3\text{COCl} = 94,3\%$

0,4322 g $[\text{CH}_3\text{CO}]\text{BF}_4$ ergaben mit KBr 0,5851 g AgBr
entspr. 0,4417 g $\text{CH}_3\text{COBr} = 93,5\%$

Die beiden Versuche wurden in der gleichen Weise mit Borfluoridäther als Lösungs- bzw. Ionisierungsmittel durchgeführt. Für KCl und KBr ergaben sich hiermit die Ausbeuten von 87,2 bzw. 91,3% an Carbonsäurechlorid bzw. -bromid. Auch Essigsäureanhydrid führte zu ähnlichen Ergebnissen; allerdings ist hierbei der Umsetzungsmechanismus nicht mehr eindeutig, da Borfluorid und auch Acetyl fluoborat mit demselben Borfluorid-diessigsäure (neben Diacetessigsäureanhydridborfluorid)¹⁾ bildet, wodurch letzten Endes auch die Entstehungsmöglichkeit von Halogenwasserstoffen gegeben ist.

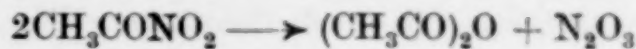
d) Ebensolche Versuche mit Kaliumsulfat und -perchlorat ergaben keine flüchtigen Sulfate bzw. Perchlorate.

e) Natriumnitrit. Beim Verreiben von Acetyl-fluoborat mit trockenem Natriumnitrit kann man das Auftreten der intensiv eigelben Farbe des Acetylnitrits sehr schön beobachten. Nach einiger Zeit verschwindet dieselbe wieder unter gleichzeitiger Entwicklung von nitrosen Gasen.

Zur Isolierung des ebenfalls entstehenden Nitrosyl-fluoborates wurden unter guter Kühlung 5,2 g Acetyl-fluoborat (0,04 Mol) mit 1,4 g Natriumnitrit (0,02 Mol) in einem Weithalskolben innig verrieben und dann ein Kühlzapfen mit Vakuumansatz aufgesetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur und Wasserstrahlvakuum wurden zunächst noch unverändertes Acetyl-fluoborat bzw. Acetylfluorid und Borfluorid in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes U-Rohr kondensiert und dann nach Einschalten des Hochvakuums die Temperatur mittels eines Ölbadess auf 230° gesteigert. Auf dem mit Wasser gekühlten Zapfen und den kälteren Teilen der Apparatur bildete sich alsbald eine Schicht von feinverteiltem Nitrosylfluoborat. Infolge der Schwierigkeiten seiner Entfernung aus dem Sublimationsapparat und der Empfindlichkeit gegenüber feuchter Luft konnte es nicht quantitativ zur Wägung gebracht werden; es ließ sich jedoch abschätzen, daß die Ausbeute ziemlich hinter der durch das angewandte Molverhältnis theoretisch gegebenen optimalen Bildungsmenge zurückblieb. Die Ursache hierfür ist in Neben-

¹⁾ Vgl. H. MEERWEIN u. D. VOSSEN, J. prakt. Chem. [2] 141 (1934), 153.

reaktionen zu suchen, z. B. dem Selbstzerfall des primär gebildeten Acetylnitrits in Richtung Essigsäureanhydrid und Distickstofftrioxyd:



und besonders der Umsetzung von Nitrosyl-fluoborat mit Nitrit zu Natrium-fluoborat:



Das durch die beiden Reaktionen gebildete Distickstofftrioxyd zeigte sich auch in reichlicher Menge als blauer Beschlag in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten U-Rohr.

Eine präparativ günstigere Methode zur Überführung des Acetyl-fluoborates in Nitrosyl-fluoborat bildet die nachfolgend beschriebene Umsetzung mit Salpetrigsäureestern.

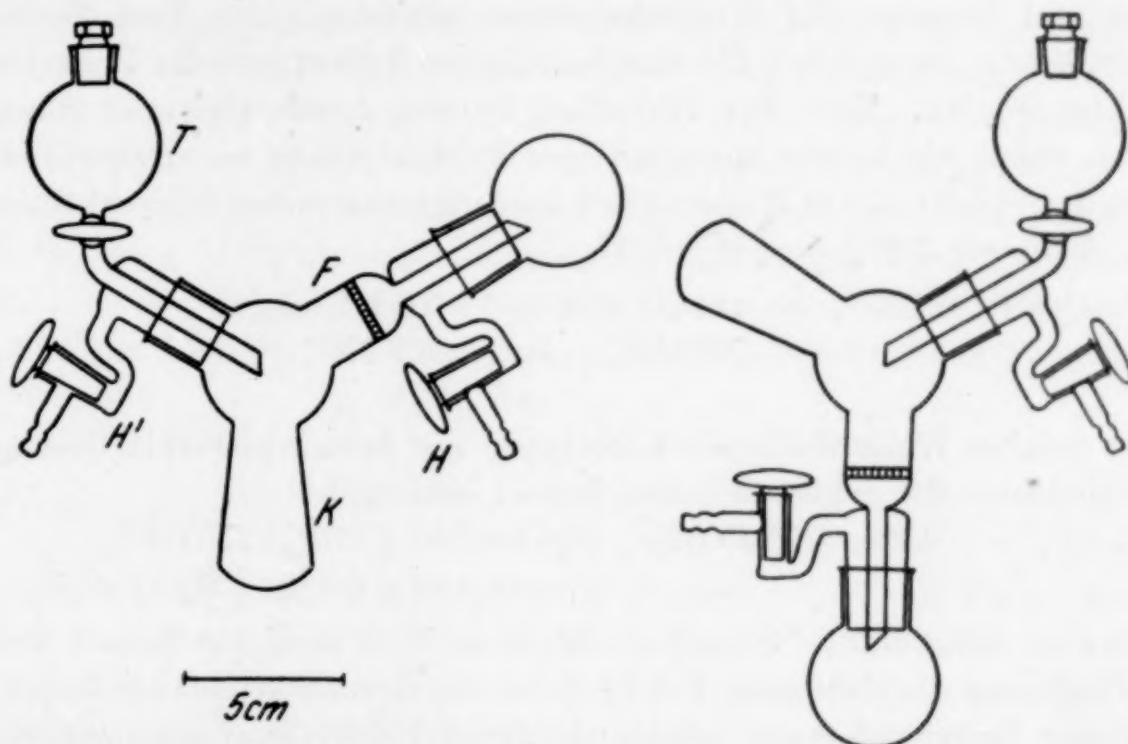


Abb. 3. Reaktionsgefäß zum Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre

Umsetzung von Acetyl-fluoborat mit organischen Verbindungen:

f) Mittels der Salpetrigsäureester, z. B. Äthyl- oder Isoamylnitrit, gelingt leicht und mit guter Ausbeute die Überführung des Acetyl-fluoborates in Nitrosyl-fluoborat. Es muß dabei unter guter Kühlung und bei Anwesenheit eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie z. B. Hexan oder Chloroform, gearbeitet werden. Bei Außerachtlassen dieser Maßnahmen verläuft die Reaktion äußerst heftig unter Bildung nitroser Gase.

Da diese und die später beschriebenen Umsetzungen i) und k) das Arbeiten unter einem völlig feuchtigkeitsfreien Schutzgas (Stickstoff) erforderten, wurde ein einfach zu handhabendes Glasgefäß konstruiert, welches außer der Durchführung der Umsetzungen auch noch die Reinigung (Umkristallisieren, Auswaschen) und die Trocknung der Substanzen gestattet. Seine allgemeinen Anwendungsmöglichkeiten veranlassen dazu, es im folgenden näher zu beschreiben.

An eines der üblichen Normalschliffkölbchen (50 cm³ Inhalt) wurden unter je einem Winkel von 120° der konische Reaktionskolben K und die Filtereinrichtung F mit Hahn H angeblasen. Der Tropftrichter T, welcher auf das Gefäß auf-

gesetzt werden kann, ist ebenfalls unter einem Winkel von 120° geknickt und besitzt einen zweiten Hahn H' . Die beiden Hähne H und H' dienen zum Evakuieren und Füllen des Gefäßes mit einem Schutzgas. Die weitere Handhabung des Gefäßes ist aus den beiden Figuren der Abb. 3 ersichtlich. Zur Filtration wird an F ein Normalschliffkolben (oder eventuell ein zweites ebenso gestaltetes Gefäß) angesetzt, um 120° gekippt und gleichzeitig der Aufsatz T um 180° gedreht. (Er kann dann zur Aufnahme der Waschflüssigkeit dienen.) Zum Trocknen der Substanzen auf der Filterplatte wird an F ein Kühzapfen (flüssiger Stickstoff) angesetzt, T durch einen Schliffstopfen ersetzt und bei H evakuiert. (Es erwies sich diese Trockenmethode in jedem Fall der üblichen Arbeit in Exsikkatoren überlegen.)

5,20 g Acetylfluoborat wurden in den Kolben des Gefäßes verbracht, welcher in ein Kältebad von -50° eingestellt war, und mit 10 cm^3 reinem Hexan überschichtet. Nach Zugabe von 3,0 g ($= 3,2\text{ cm}^3$) Äthylnitrit wurde das Kältebad entfernt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion konnte dabei durch die morphologischen Änderungen des Reaktionsgutes beobachtet werden. Nach der Filtration, kurzem Auswaschen mit Hexan und Trocknen wurde ein bereits analysenreines Produkt erhalten, welches die Eigenschaften des von BALZ und MAILÄNDER¹⁾ beschriebenen reinen Nitrosyl-fluoborates zeigte. Ausbeute 3,66 g ($= 78\%$ d. Th.).

Analyse²⁾: 0,2300 g Substanz: $40,5\text{ cm}^3$ n/10-KMnO₄.

[NO]BF₄ ber. 25,7 NO

gef. 25,8 „

In gleicher Weise wurde die Umsetzung mit Isoamylnitrit durchgeführt und hierbei auch das gebildete Isoamylacetat isoliert:

4,26 g [CH₃CO]BF₄ ergaben 2,90 g (75%) [NO]BF₄
und 3,58 g (84%) CH₃COOC₅H₁₁.

Das so dargestellte Nitrosyl-fluoborat enthielt zunächst immer Reste des schwerflüchtigen Amylacetates, welche durch den Geruch bemerkbar waren. Eine vollständige Befreiung davon gelang nur durch Hochvakuumsublimation.

Die Umsetzungen in Chloroform führten zu geringeren Ausbeuten als die in Hexan.

g) Essigsäure. 3,14 g Acetyl-fluoborat wurden in 5 cm^3 (Überschuß) absoluter Essigsäure eingetragen. Nach gelindem Erwärmen destillierte sofort Acetylfluorid ab und hiernach konnte durch Vakuumdestillation noch die nicht umgesetzte Essigsäure abgetrennt werden. Es wurden 4,45 g Borfluorid-diessigsäure (ber. 4,48 g) erhalten.

h) Äther. In derselben Weise wurden Acetyl-fluoborat und (überschüssiger) Diäthyläther zur Umsetzung gebracht und die Reaktionsprodukte und das Ausgangsmaterial — Acetylfluorid (Kp. 20°), Äther, Borfluoridäther (Kp. 124°) — in der angegebenen Reihenfolge voneinander getrennt. 6,20 g [CH₃CO]BF₄ mit 10 cm^3 Äther ergaben 2,36 g (80%) CH₃COF und 6,32 g (93%) BF₃O(C₂H₅)₂.

Zur Durchführung der Ätherspaltung wurde ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr mit 14,2 g (0,1 Mol) Borfluoridäther und 6,2 g (0,1 Mol) Acetylfluorid beschickt und im Standautoklaven 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die Beendigung

¹⁾ G. BALZ u. E. MAILÄNDER, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 161.

²⁾ Ausführung nach E. WILKE-DÖRFURT u. G. BALZ, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927), 219.

der Reaktion gab sich schon bald durch die Einstellung eines konstanten Druckes (unter den angegebenen Verhältnissen 24 Atm.) zu erkennen. Nach dem Erkalten wurden die entstandenen Gase durch fraktionierte Kondensation getrennt. Sie erwiesen sich zu etwa 75% als Fluorwasserstoff und 25% als Äthylfluorid, welches letzteres durch die Bestimmung seines Siedepunktes (-48°) identifiziert werden konnte. Der Autoklaveninhalt wurde zur Überführung des Borfluoridessigesters in Essigester mit der gesättigten Lösung von 10 g Ammonfluorid versetzt und in der von MEERWEIN¹⁾ angegebenen Weise aufgearbeitet. Es konnten 2,2 g reinen Essigesters (entspr. 25% d. Th.) isoliert werden. (Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bestand aus einer nicht einheitlichen, hochsiedenden Flüssigkeit, deren Bildungsursache ebenso wie die des reichlich entstandenen Fluorwasserstoffes in der acetylierenden und kondensierenden Wirkung des Acetyl-fluoborates und Borfluorids zu suchen ist.)

i) Dimethylpyron. In eine auf -30° gekühlte Lösung von 2,48 g α, α' -Dimethyl- γ -pyron in 8 cm³ Chloroform wurde die berechnete Menge (2,60 g) Acetylfluoborat eingetragen und längere Zeit bei tiefer Temperatur stehen gelassen. Nach kurzem Erwärmen auf 50° kristallisierte beim Abkühlen das Acetoxypyryliumfluoborat in schönen rhomboedrischen Kristallen aus. Ausbeute 3,25 g = 65%. Die Verbindung ist nicht feuchtigkeitsempfindlich und wird erst durch kochendes Wasser zersetzt. Fp. 139° unter Zersetzung.

Analyse (die Bor-Fluorbestimmung wurde nach Angaben von MEERWEIN ausgeführt²⁾):

0,1039 g Subst.: 0,4255 g PbFCl, 19,1 cm³ n/50-NaOH.

$C_8H_{11}O_3BF_4$	ber.	F	30,0	B	4,33
	gef.	„	29,7	„	4,05

k) Benzol. 6,20 g Acetylfluoborat wurden mit 10 cm³ Benzol übergossen und bei 0° mehrere Tage sich selbst überlassen. (Schon gelindes Erwärmen im offenen Gefäß führt unter Entweichen dichter Borfluoridnebel zu der Spaltung des Acetylfluoborats, ohne daß das Benzol merklich verändert wird.) Dann wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche nicht mehr Borfluorid, sondern nur noch Fluorwasserstoff abgab, der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat mit Äther extrahiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 2,0 g Acetophenon vom Kp. 12 mm $85-90^{\circ}$, d. i. gleich 35% d. Th., also ungefähr entsprechend der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (40%³⁾).

l) Triphenylchlormethan. 5,00 g Triphenylchlormethan wurden in 12 cm³ Chloroform gelöst und 2,50 g Acetylfluoborat (ber. 2,34 g) zugegeben. Es entstand sofort eine tiefgelbe Lösung, aus welcher das Triphenylcarbeniumfluoborat durch Zusatz von absolutem Äther als mikrokristallinisches, äußerlich dem Chromgelb sehr ähnliches Pulver gefällt werden konnte. Das Produkt ist bereits rein, da Triphenylchlormethan in Äther löslich ist und überschüssiges Acetylfluoborat durch denselben zerstört wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurden 5,10 g (86%) der Substanz erhalten. Mit demselben Erfolg ließ sich statt des Triphenylchlormethans auch das Carbinol verwenden. Aus Essigsäureanhydrid erhält

1) H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER, J. prakt. Chem. [2] 134 (1932), 73.

2) H. MEERWEIN u. W. PANNWITZ, J. prakt. Chem. [2] 141 (1934), 136.

3) GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organ. Chemikers, 25. Aufl., S. 343.

man das Salz in schönen oktaederähnlichen Kriställchen (ebenso wie das Perchlorat)¹⁾. Gelegentlich wurde die Umsetzung auch in flüssigem Schwefeldioxyd durchgeführt, wobei ebenfalls die für Triarylcarbeniumsalze charakteristische tiefgelbe Lösung entstand.

Ohne vorherige Isolierung des Acetyl-fluoborates konnte die Verbindung in folgender Weise dargestellt werden. Zu 5,00 g Triphenylchlormethan wurde die berechnete Menge Acetylfluorid gegeben und Borfluorid eingeleitet. Die Aufarbeitung geschah wie oben und ergab 5,0 g Ausbeute.

Triphenylcarbenium-fluoborat schmilzt bei etwa 215° unter Zersetzung. Es ist äußerst hygroskopisch und bildet mit Wasser Triphenylcarbinol.

Zur Analyse wurde eine Einwaage der Substanz mit gesättigter Kaliumsulfatlösung verrieben und mit Kalilauge gegen Methylrot titriert.

0,4743 g Subst.: 14,5 cm³ n/10-KOH, (C₆H₅)₃COH, Fp. 169°.

C ₁₉ H ₁₅ BF ₄	ber.	26,4 BF ₄
	gef.	26,6 „

C. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in graduierten Leitfähigkeitsgefäßen von etwa 25 cm³ Fassungsvermögen durchgeführt. Die Elektroden waren platinisiert, die Widerstandskapazität betrug etwa 0,1 cm⁻¹. Die Widerstandsmessungen wurden mittels der bekannten WHEATSTONE'schen Brückenordnung ausgeführt, wobei als Stromquelle ein Stimmgabelinduktorium diente. Als Thermostat wurde ein größeres, mit einem geeigneten Deckel dicht verschließbares DEWAR-Gefäß gebraucht. Die Temperatur konnte mittels eines Pentanthermometers abgelesen werden.

Das benötigte Schwefeldioxyd wurde in der von JANDER²⁾ angegebenen Weise vorbereitet, seine Eigenleitfähigkeit betrug $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Das Acetylchlorid war mehrfach destilliert worden, zuletzt unter trockenem Stickstoff. Seine Eigenleitfähigkeit war $0,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Bei den Messungen der Leitfähigkeit des Acetyl-fluoborates wurde der Raum über der Lösung möglichst klein gehalten. Beim wiederholten Abkühlen nach der Durchführung einer Meßreihe durch stufenweises Erwärmen von -70 bis -10° wurden jeweils die gleichen Werte erhalten; die Gleichgewichte in der Lösung waren also völlig reversibel und stellten sich sehr schnell ein. Bei den Titrationen wurden die Salze im festen Zustand in kleinen Portionen in die vorbereiteten Lösungen eingebracht und durch Schütteln mit der Hand die Lösung bzw. Umsetzung erreicht. Beim jedesmaligen Öffnen des Verschlusses des Leitfähigkeitsgefäßes wurde ein trockener Schutzgasstrom eingeleitet.

Herrn Prof. Dr. W. HIEBER danke ich an dieser Stelle für die Überlassung der Institutsmittel sowie insbesondere für das stetige Interesse, mit welchem er den Fortgang der Arbeit verfolgt hat.

¹⁾ K. A. HOFMANN u. H. KIRMREUTHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 4861.

²⁾ G. JANDER u. K. WICKERT, Z. physik. Chem. Abt. A **178** (1936), 61.

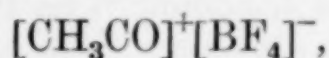
Zusammenfassung

Auf Grund der Isosterie von Kohlenoxyd und molekularem Stickstoff sowie der Bindungsbetätigung des Kohlenoxyds in den Metallcarbonylen war zu vermuten, daß auch vom Kohlenoxyd den Diazoniumsalzen entsprechende „Onium“-derivate der Art



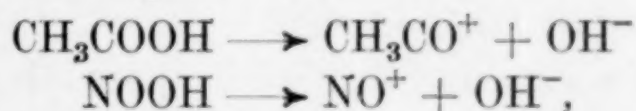
existieren müßten.

In der vorliegenden Experimentalarbeit konnte ein einfacher Vertreter dieser Verbindungsklasse



das „Acetyl-fluoborat“, dargestellt und seine Elektrolytstruktur durch die energetische Betrachtung seiner Bildungsweise aus Acetylfluorid und Borfluorid, durch sein chemisches Verhalten und durch Leitfähigkeitsuntersuchungen gesichert werden.

Die Verbindung steht in Beziehung zu den Acylsalzen der salpetrigen Säure, im besonderen zum Nitrosyl-fluoborat, in welches sie übergeführt werden kann. Es ist damit erwiesen, daß bei den Carbonsäuren ebenso wie bei der salpetrigen Säure eine basen-analoge Wirkungsweise möglich ist



die neben der Möglichkeit der Säuredissoziation besteht und durch die beiden Verbindungsklassen als amphoter charakterisiert werden. Hiermit wird ein interessanter Ausblick auf den Mechanismus organischer Acylierungsreaktionen gegeben.

Wie gezeigt werden konnte, ergeben sich für das Acetyl-fluoborat, abgesehen von seiner Bedeutung für die theoretischen Grundlagen der Chemie auch präparative Anwendungsgebiete, indem es als wasserfreie Borfluorwasserstoffsäure einen guten Ersatz für die konzentrierte Perchlorsäure darstellt.

Es ist beabsichtigt, das Gebiet der Acylsalze oder der auf Grund ihrer Stellung zum Kohlenoxyd exakter als „Carboxonium“-derivate zu bezeichnenden Verbindungen durch weitere Untersuchungen zu erschließen und ihre Bedeutung für allgemein-chemische Fragen aufzuzeigen.

München, *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1942.

Ursachen des Dichroismus kolloider Metalle

Von P. A. THIESSEN

Mit 4 Abbildungen im Text

H. AMBRONN und R. ZSIGMONDY¹⁾ fanden an Gelatine, die mit kolloiden Goldteilchen beladen war, gelegentlich merklichen Dichroismus. Die Herstellung von Gold-Gelatinefilmen, die den Dichroismus klar zeigen, gelingt verhältnismäßig leicht durch Reduktion von Goldchlorid mit Natriumcitrat²⁾. Der Dichroismus wurde bei diesen Präparaten auf die Ausrichtung nichtkugelliger Teilchen beim Dehnen zurückgeführt^{1) 2)}. Diese Auffassung erschien nicht mehr haltbar, als eine übermikroskopische Untersuchung des durch Na-Citrat hergestellten Goldhydrosols kein merkliches Abweichen der sehr feinen Partikeln von der Kugelgestalt erkennen ließ.

Die daraufhin durchgeführte röntgenographische Untersuchung³⁾ eines mit dem fraglichen Goldkolloid beladenen, im gestreckten Zustand erstarrten Gelatinebandes ergab die Reflexe der gedehnten Gelatine, des Goldes sowie ein Faserdiagramm unbekannter Zuordnung. Die Reflexe des Goldes wiesen weder in der Kleinwinkelstreuung⁴⁾ noch im Typus der Ringe auf merkliche Abweichungen der Goldteilchen von der Würfel- oder Kugelgestalt hin. Das Faserdiagramm unbekannter Herkunft mußte von einer kristallinen blättchenförmigen Substanz herrühren, da bei Aufnahmen parallel und senkrecht zur Bandebene (in beiden Fällen gleichzeitig senkrecht zur langen Bandachse) sich das Reflexschema änderte.

Danach stand zu vermuten, daß der Dichroismus der gedehnten Goldgelatine hier durch Ausrichtung und regelmäßige Schichtung dieser Blättchen zustande kommt, die mit nahezu kugel- oder würfel-

¹⁾ H. AMBRONN u. R. ZSIGMONDY, Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. naturwiss. Teil **51** (1899), 12.

²⁾ P. A. THIESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **182** (1929), 187.

³⁾ Diese wurde von Herrn Dozent Dr. O. KRATKY und Frau Dr. A. SEKORA durchgeführt, denen ich für ihre wertvolle Mitarbeit aufrichtig danke.

⁴⁾ Vgl. O. KRATKY, Naturwiss. **30** (1942), 542.

förmigen Goldteilchen beladen sind. Die Blättchen der Träger-substanz, die nicht näher untersucht wurden, entstehen offenbar bei der Umsetzung des Natriumcitrats mit dem Reduktionsgemisch.

Eine genaue Untersuchung des hier vorliegenden Goldhydrosols im Übermikroskop nach v. BORRIES und RUSKA (Siemens & Halske A.-G.)¹⁾ bestätigte diese Auffassung. Abb. 1 zeigt, daß sehr feine Goldteilchen nahezu gleicher Größe an submikroskopischen gestreckten Blättchenpaketen dicht angelagert sind, mit denen sie Körper von der Art des Goldpurpurs²⁾ bilden.

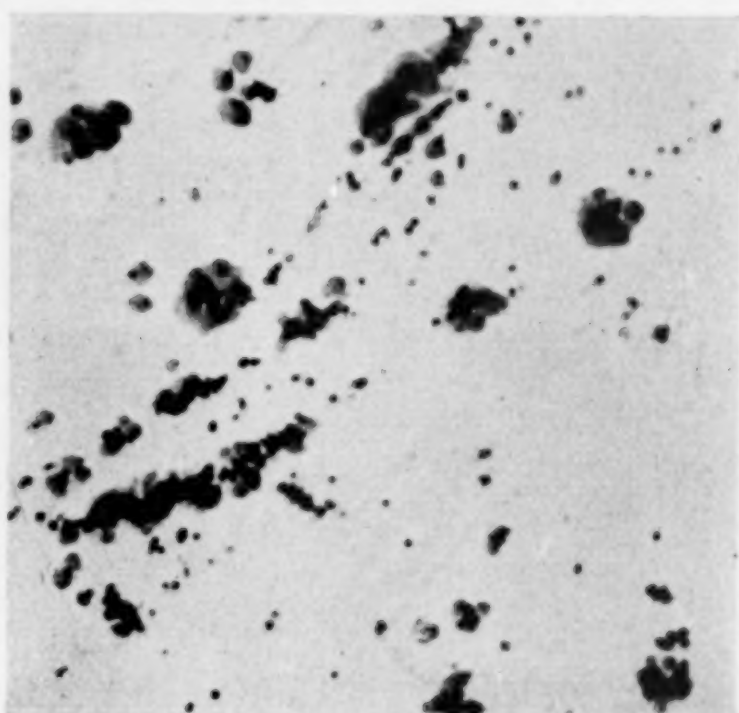


Abb. 1. Goldhydrosol, durch Reduktion mit Na-Citrat gewonnen;
el.-opt. 1 : 40 000

Natriumcitrat als Reduktionsmittel wird (zusammen mit Eisen(II)-sulfat) auch zur Herstellung des kolloiden Silbers nach M. CAREY LEA³⁾ verwendet. Es war deshalb zu vermuten, daß ein unter entsprechenden Bedingungen wie beim Citratgoldsol beobachteter Dichroismus gleichartige Ursachen haben würde. LEA's kolloides Silber gibt in gestreckter Gelatine einen klaren Dichroismus zwischen grün und gelb. Die übermikroskopische Untersuchung (Abb. 2a und b) ergibt verwickeltere Verhältnisse als beim mit Citrat reduzierten kolloiden Gold. Ein Teil der Silberteilchen ist zu gestreckten, ketten-

¹⁾ Vgl. H. v. SIEMENS, „Das Übermikroskop als Forschungsmittel“, Berlin 1941, S. 1—11.

²⁾ Vgl. P. A. THIESSEN, „Zusammenhänge von Gestalt und Eigenschaften kolloider Gemenge“. Kolloid-Z. (im Erscheinen).

³⁾ M. CAREY LEA, Amer. J. Sci. [3] 37 (1889) 476; vgl. auch M. CAREY LEA, „Kolloides Silber und die Photohaloide“, Dresden 1908.

artigen Aggregaten zusammengefaßt; die Unterlage, auf der sie gesammelt sind, ist hier ein Netz aus feinen faser- oder bandartigen Gebilden (Abb. 2a). Die Silberteilchen selbst haben ungleiche Größen. Abweichungen von der Kugelform sind nur bei einem sehr kleinen Bruchteil der Partikeln zu beobachten. Daneben treten auch Partikeln in Form von Dendriten, Drusen, geraden und gekrümmten Stäbchen auf. (Abb. 2b). Danach kommt offenbar bei LEA's Silber der Dichroismus wahrscheinlich sowohl durch Ausrichten gestreckter, mit kugeligen Silberpartikeln besetzter nichtmetallischer Gebilde als auch durch unmittelbare Orientierung stäbchenförmiger Silberteilchen zustande.

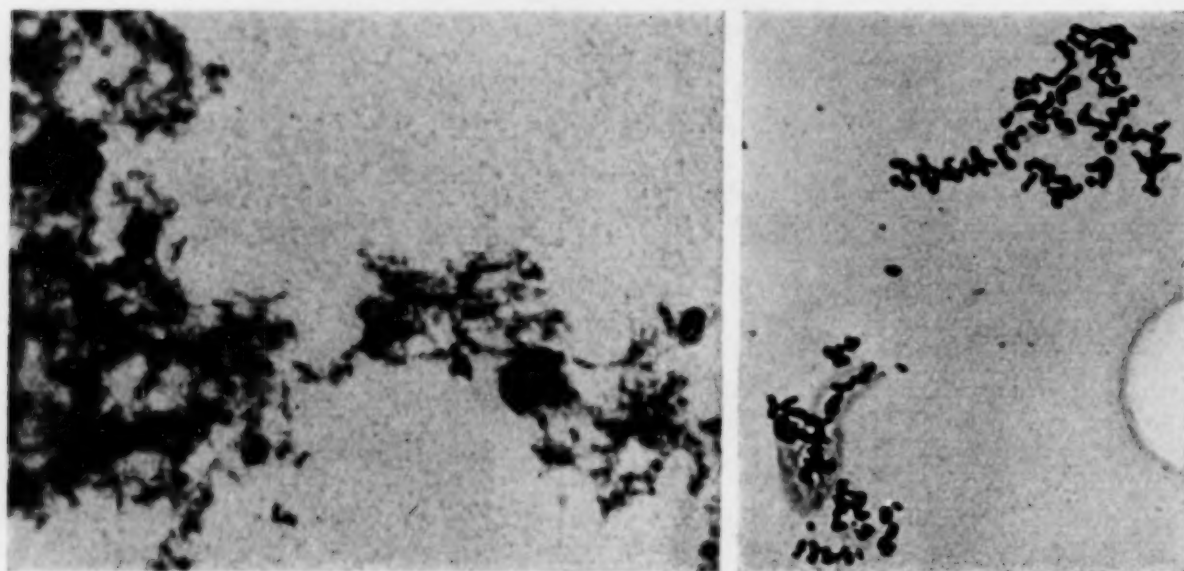


Abb. 2 a) und b). Kolloides Silber nach M. CAREY LEA;
el.-opt. 1 : 40000

Zur weiteren Sicherstellung des beim Citratgoldsol gefundenen Mechanismus der Doppelbrechung wurde ein Modellversuch unternommen. Dazu wurden submikroskopische, annähernd gleich dicke Fasern von geschlämmt, gründlich ausgewaschenem¹⁾ Asbest in einem feinteiligen Goldhydrosol suspendiert²⁾. Sie beladen sich dabei dicht mit Goldteilchen (vgl. Abb. 3). Der Goldasbest wurde mit Gelatine gemischt und diese wie die Goldgelatine (vgl. oben) gedehnt. Sie zerreißt dabei leicht; aber bei einiger Übung und Vorsicht gewinnt man Präparate, die an den Stellen stärkster Dehnung einen sehr klaren Dichroismus zwischen Rot und Blau zeigen (entsprechend der Citratgoldgelatine). Damit darf das Zustandekommen des Dichroismus durch Ausrichtung kolloider Gemenge bestimmter Gestalt als geklärt gelten.

¹⁾ Kontrolle durch elektrisches Leitvermögen.

²⁾ Vgl. P. A. THIESSEN, „Wechselseitige Adsorption von Kolloiden“, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Erscheinen).

Es kann indes keinem Zweifel unterliegen, daß die Einlagerung von blättchen- oder stäbchenförmigen Metallteilchen in Gelatine beim Dehnen ebenfalls Dichroismus bewirken müßte. Ein

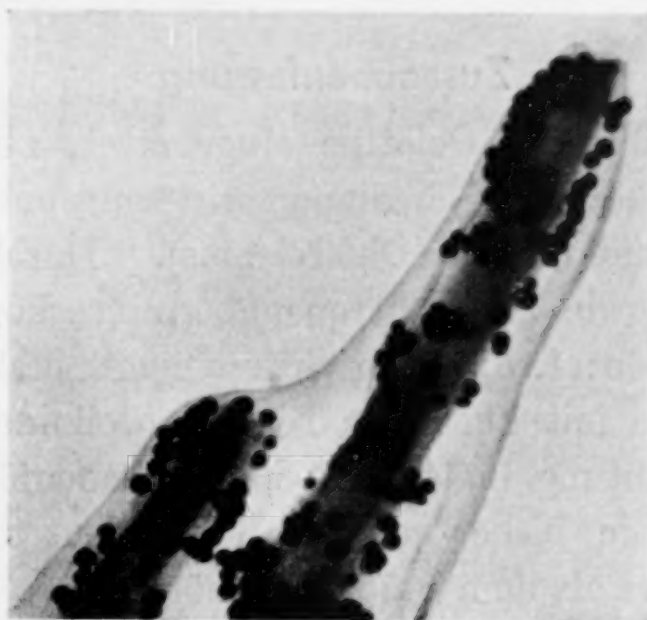


Abb. 3. Asbestfasern mit kolloidem Gold beladen; el.-opt. 1:40000

Versuch in dieser Richtung wurde unternommen, als bei Abwandlung eines der bekannten Verfahren¹⁾ zur Goldsolherstellung ohne An-



Abb. 4. Goldhydrosol mit stäbchen- und blättchenförmigen Partikeln; el.-opt. 1:40000

wesenheit von Natriumcitrat Präparate entstanden, die blättchen- und stäbchenförmige Partikeln enthielten (Abb. 4). Wenn auch deren

¹⁾ Über Verfahren zur Herstellung von kolloidem Golde mit nichtkugeligen Teilchen wird nach Abschluß der Versuche in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Anteil im Hydrosol nicht allzu hoch war, ergab ihre Einlagerung in Gelatine nach der Dehnung einen klaren Dichroismus zwischen Blau und Rot. Damit ist auch dieser Mechanismus experimentell einwandfrei begründet.

Zusammenfassung

Kolloide Metalle, in Gelatine eingebettet, zeigen nach deren Dehnen beim Wechsel der Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes gelegentlich Farbänderungen (Dichroismus). Durch Beobachtungen im Röntgenlicht sowie im Elektronenübermikroskop werden als Ursachen nachgewiesen: 1. die Ausrichtung nichtmetallischer Blättchen oder Stäbchen, die mit kugeligen Teilchen kolloider Metalle besetzt sind, 2. die Ausrichtung blättchen- oder stäbchenförmiger Metallteilchen selbst. Einige bisher nach Fall 2 gedeutete Beobachtungen erwiesen sich dabei als dem Fall 1 zugehörig.

Frau A. MARQUARDT, Frl. K. KUHR und Frl. H. SCHAARWÄCHTER, technischen Assistentinnen am Institut, danke ich für ihre geschickte, gewissenhafte und verständnisvolle Mitarbeit.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1942.

Untersuchungen zum Diamantproblem

Von PAUL L. GÜNTHER, PAUL GESELLE und WOLFGANG REBENTISCH

Mit 7 Abbildungen im Text

Allgemeiner Teil

Die Darstellung von Diamant ist auch heute noch trotz sehr vieler mehr oder weniger überzeugender Versuche ein Problem, das nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich ungelöst ist. Die berühmten Versuche von H. MOISSAN¹⁾ wurden lange und werden vielfach auch heute noch als eine, wenn auch nur in bescheidenem Umfang geglückte und damit prinzipiell gelungene Synthese von Diamant angesehen. Die Richtigkeit des Ergebnisses der Versuche von MOISSAN kann zwar nach einer älteren Arbeit von O. RUFF²⁾ nicht angezweifelt werden und dieses Urteil hat die Anerkennung der MOISSAN'schen Ergebnisse sehr gestärkt³⁾. In der Folgezeit ist es aber nicht gelungen, auf dem von MOISSAN angegebenen Wege, dessen Versuche durch einen großen Mangel an Reproduzierbarkeit auffallen, weitere Erfolge zu erzielen⁴⁾. Ein wesentlicher Beitrag zu diesen Versuchen wurde von M. K. HOFFMANN⁵⁾ geliefert, der zeigte, daß die synthetischen Diamanten einer Prüfung mit verfeinerten Hilfsmitteln nicht standhalten. Ohne weiter auf Einzelheiten einzugehen, muß man auch nach unseren eigenen Versuchen sich dem Urteil HOFFMANN's anschließen, daß es zweifelhaft erscheint, ob synthetische Diamanten bisher überhaupt dargestellt worden sind⁶⁾.

¹⁾ H. MOISSAN, Der elektrische Ofen. Berlin 1900.

²⁾ O. RUFF, Z. anorg. allg. Chem. **99** (1917), 73.

³⁾ Von diesem Urteil ist O. RUFF später, wie er uns oft versicherte, ganz abgerückt; ebenso hielt er das Ergebnis der eigenen Diamantsynthese nicht mehr aufrecht.

⁴⁾ Große Erfolge wurden aus USA. gemeldet [I. W. HERSHEY, Trans. Kansas Acad. Sci. **32** (1929), 52; **40** (1937), 109], aber die Diamanten erwiesen sich jetzt als glasartige Stücke [Trans. Kansas Acad. Sci. **43** (1940), 213].

⁵⁾ M. K. HOFFMANN, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **6** (1931), 214.

⁶⁾ Dieser Standpunkt wird z. B. auch vertreten in KLOCKMANN's Lehrbuch d. Mineralogie S. 288, 311. Stuttgart 1942.

Die Bildungsbedingungen von Diamant in der Natur sind uns in keiner Weise ausreichend bekannt, da der Diamant bisher immer nur auf sekundärer Lagerstätte gefunden wurde. Nur an den Stellen, wo der Diamant in Begleitung seines Muttergesteins auftritt, kann man über die Art seiner Bildung Vermutungen anstellen. Diese haben jedoch das Problem der laboratoriumsmäßigen Darstellung nicht zu fördern vermocht, wohl aber eine große Zahl von Versuchen ausgelöst. Bei solchen Betrachtungen ist man zum Teil zu Folgerungen gekommen, die in Widerspruch stehen zu schlüssigen Ergebnissen physikalisch-chemischer Forschung¹⁾. So nützlich das Studium der natürlichen Bildungsbedingungen für die Mineralsynthese auch sein mag, der Faktor Zeit bleibt oft als unsichere Größe, über die wir, verglichen mit der Synthese in der Natur, nur in äußerst bescheidenem Umfang verfügen können.

Die zahlreichen, scheinbar sehr verschiedenartigen Versuche der Diamantsynthese lassen sich im wesentlichen auf zwei Leitmotive zurückführen: 1. Da Diamant die Modifikation mit der größeren Dichte ist, kann durch Anwendung hoher Drucke die Umwandlung Graphit \rightarrow Diamant erzielt werden. 2. Bei der raschen Abkühlung von Kohlenstoff im gasförmigen, flüssigen oder gelösten Zustand soll sich nach der OSTWALD'schen Stufenregel zuerst die instabile Form Diamant ausscheiden. Da zu beiden Punkten wichtige theoretische Untersuchungen vorliegen, wird es nützlich sein, hier im Hinblick auf vergangene und zukünftige Synthesen darauf einzugehen.

Es wird heute allgemein angenommen, daß Graphit-Diamant im Verhältnis der Monotropie stehen²⁾. Diamant ist unter gewöhnlichem Druck bei allen Temperaturen die instabile Modifikation mit der größeren Dichte. Die Dampfdruckkurven der beiden Formen nähern sich mit fallender Temperatur, haben aber keinen hypothetischen Schnittpunkt. Nun kann durch Änderung der Zustandsbedingungen eine Änderung des Charakters der polymorphen Umwandlung eintreten, so daß bei Atmosphärendruck monotrop verlaufende Vorgänge

¹⁾ Vgl. z. B. v. FERSMAN u. V. GOLDSCHMID, Der Diamant, Heidelberg 1911; vgl. dazu auch G. BERG, Vorkommen und Geochemie d. mineral. Rohstoffe 24/25 326. Leipzig 1929.

²⁾ Die von O. LEHMANN gegebene Einteilung der polymorphen Kristalle in enantioprop und monotropen Formen ist zwar nicht ausreichend, da sie nur das gegenseitige Verhalten bei Atmosphärendruck wiedergibt. Eindeutig und vollständig ist die von G. TAMMANN gegebene Einteilung durch die Größe des thermodynamischen Potentials der Phasen. Wir benutzen hier aber weiter die oft verwendeten anschaulichen Begriffe LEHMANN's.

bei höherem Druck in enantiotrope übergehen. Das Gleichgewichtsdiagramm der Umwandlung Diamant-Graphit für normale Bedingungen ist von H. MIETHING¹⁾ errechnet worden; wie sich die Gleichgewichtsverhältnisse mit dem Druck verschieben, hat F. SIMON gezeigt²⁾. Er berechnet für verschiedene Temperaturen folgende Gleichgewichtsdrucke

T	300	600	1000	1500	2000°
p_{Gl}	8400	15000	23000	34000	45000 Atm.

Durch diese Zahlenwerte ist festgelegt, unter welchen Temperatur- und Druckbedingungen überhaupt eine Umwandlung erfolgen kann; ob sie wirklich in beobachtbaren Zeiträumen erfolgt, ist eine Frage der Umwandlungsgeschwindigkeit. Da aber die Bildung der neuen Phase im wesentlichen von der Keimbildungshäufigkeit bestimmt wird, darf man nicht folgern, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ansteigt, denn es ist bekannt, daß die Keimbildungshäufigkeit mit Änderung der Temperatur durch ein Maximum geht, also mit Temperaturerhöhung ebensogut abnehmen kann, worauf insbesondere STRANSKI und TOTOMANOW³⁾ hingewiesen haben.

Die OSTWALD'sche Stufenregel besagt, daß bei der Bildung von flüssigen oder festen Phasen aus einer übersättigten gasförmigen oder flüssigen Phase zuerst die instabile Phase entsteht. W. OSTWALD hielt diese Regel für ein allgemeingültiges Naturgesetz, Ausnahmen von dieser theoretisch nicht begründeten Regel sollen nur dann scheinbar vorhanden sein, wenn die zuerst entstehende unbeständige Form so schnell in die beständige Form übergeht, daß sie sich der experimentellen Beobachtung entzieht. Untersuchungen von G. TAMMANN und seiner Schule haben aber gezeigt, daß die OSTWALD'sche Stufenregel keine allgemeine Gültigkeit hat, wenn sie auch sehr häufig als ein dem thermodynamischen Geschehen scheinbar widersprechender Reaktionsablauf zutrifft. Ihr Gültigkeitsbereich wurde erst von

¹⁾ H. MIETHING, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhaltes fester Körper. Halle 1920.

²⁾ F. SIMON, Handbuch der Physik, Bd 10. Berlin 1926. Lange vor SIMON haben G. N. LEWIS u. M. RANDALL den Gleichgewichtsdruck für Zimmertemperatur berechnet. J. Amer. chem. Soc. 37 (1915), 458.

³⁾ J. N. STRANSKI u. D. TOTOMANOW, Z. phys. Chem. Abt. A 163 (1933), 399. Vgl. hierzu insbesondere auch M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939.

STRANSKI und TOTOMANOW¹⁾ aus der von VOLMER entwickelten Theorie der Keimbildung in übersättigten Systemen abgeleitet²⁾.

Zur Entscheidung der Frage nach der Art der entstehenden Phase genügt praktisch die Kenntnis der Keimbildungsarbeiten, die hauptsächlich die Keimbildungshäufigkeiten bedingen. Die Größen, die im Exponenten des Ausdruckes für die Keimbildungshäufigkeit vorkommen und für die verschiedenen Modifikationen verschieden ausfallen, sind b , σ , d und p_∞ . Sie bilden im Exponenten folgendes Glied

$$\frac{b \cdot \sigma^3}{d^3 \cdot \ln^2(p_r/p_\infty)}.$$

b ist ein nur wenig variierender geometrischer Faktor, dasselbe gilt auch für den Logarithmus wenigstens in der Nähe des Umwandlungspunktes, wo die Dampfdrucke beider Modifikationen praktisch gleich groß sind. Als entscheidend verbleiben dann die Größen σ (spezif. Oberflächenenergie) und d (Dichte). Beide Größen ändern sich etwa in gleicher Weise von Modifikation zu Modifikation, da aber σ in der dritten, d nur in der zweiten Potenz vorkommt, wird die Keimbildungshäufigkeit für diejenige Modifikation beträchtlich größer (die Keimbildungsarbeit kleiner) ausfallen, welche die kleinere Dichte besitzt. Danach würde die OSTWALD'sche Regel nur für Temperaturen erfüllt sein, die nicht zu weit unterhalb des Umwandlungspunktes liegen und wenn die instabile Modifikation, was fast stets der Fall ist, die kleinere Dichte hat.

Im Falle Graphit-Diamant hat aber die stabile Modifikation Graphit die kleinere Dichte und auch eine wesentlich kleinere spezifische Oberflächenenergie als die instabile Modifikation Diamant. Gerade hier wird also die OSTWALD'sche Stufenregel nicht gelten. Alle Versuche, die darauf abzielen, Diamant durch schnelle Abkühlung der gasförmigen oder flüssigen Phase zu gewinnen, bieten unter diesem Gesichtspunkt keine Aussicht auf Erfolg³⁾. Man kann in den zahlreichen vergeblichen Versuchen, die in dieser Richtung angestellt worden sind, geradezu eine Bestätigung der Ableitung von STRANSKI über den Gültigkeitsbereich der OSTWALD'schen Stufenregel sehen. Es soll aber erwähnt werden, daß durch geeignete Grenzflächen die

¹⁾ J. N. STRANSKI u. D. TOTOMANOW, Z. phys. Chem. Abt. A **163** (1933), 399. Vgl. hierzu insbesondere auch M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung Dresden u. Leipzig 1939.

²⁾ Der eine von uns (P. L. GÜNTHER) ist Herrn Prof. STRANSKI für die anregenden Diskussionen über diese Fragen zu besonderem Dank verpflichtet.

³⁾ Vgl. dazu J. BASSET, Chim. et Ind. **46** (1941), 7.

Art der kristallinen Ausscheidung sehr stark beeinflußt werden kann; beim Diamantproblem haben solche „Katalysatoren“ aber bisher ebenfalls keinen Erfolg gebracht.

Will man nicht die zweifelhafte Suche nach Katalysatoren fortsetzen, so bleibt als einziger Weg, der theoretisch berechtigt ist, die Synthese unter Bedingungen, wie sie durch die Berechnungen von SIMON festgelegt sind.

Experimenteller Teil

1. Versuche mit Eisenschmelzen

Die grundsätzliche Bedeutung, die den Versuchen MOISSAN's zugesprochen wird, veranlaßte uns im Hinblick auf die oben angeführten berechtigten Zweifel, die Versuche eingehend zu überprüfen und zwar unter Bedingungen, die nach MOISSAN's Angaben für die Bildung von Diamant besonders günstig sein sollen. Die wesentlichen Bedingungen sind: bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff gesättigte Eisenschmelzen, schnelles Abkühlen dieser Schmelzen in der Weise, daß im Innern hohe Drucke auftreten können.

Zur Erzielung einer möglichst hohen Temperatur und einer sehr raschen Abkühlung der Schmelzen wurde ein Lichtbogenofen mit einem TAMMANN-Ofen kombiniert. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung des in den TAMMANN-Ofen eingebauten Lichtbogenofens, der aus folgenden Teilen besteht:

In dem Widerstandsheizrohr *A* des Ofens befindet sich ein gegen das Heizrohr isolierter Kohletiegel *B*, der den einen Pol des Lichtbogenofens bildet und durch das Kohlerohr *C* sowie das Isolierstück *D* gehalten wird. Der Stromanschluß liegt an dem Kohlerohr *C*. Der Boden des Tiegels ist durchbohrt und wird durch einen mittels des dünnen Kohlestäbchens *F* gehaltenen Kohlestopfen *G* verschlossen. Von oben ragt die durchbohrte Kohleelektrode *H* in den Tiegel. Die Elektrode ist am oberen Ende mit einem Quarzfenster *J* verschlossen und mit einem Gaseinleitungs-

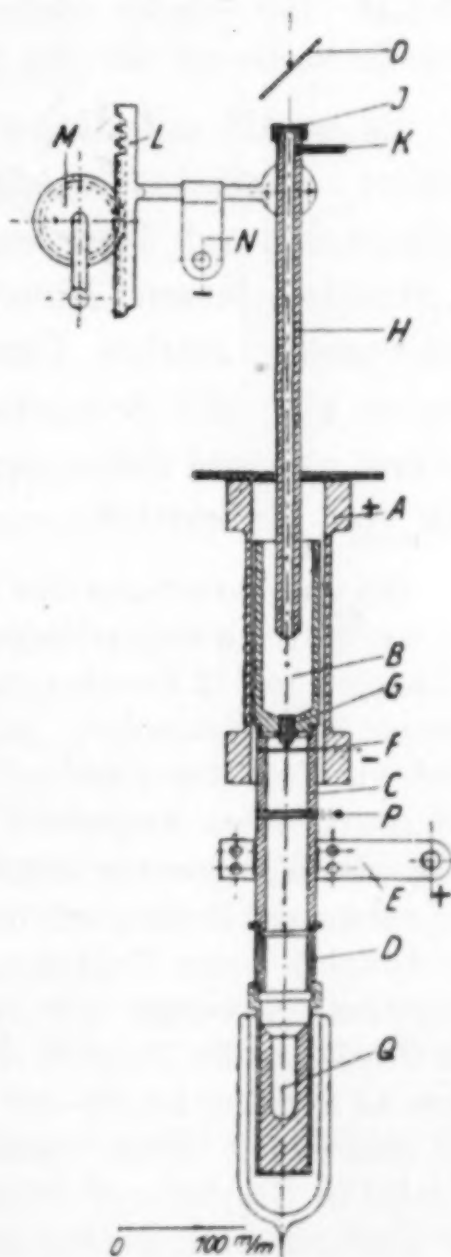


Abb. 1

TAMMANN-Lichtbogenofen

rohr *K* versehen. Durch die Zahnstange *L* und das Stirnrad *M* kann die Elektrode beliebig auf und ab bewegt werden. Der Stromanschluß liegt an der Schelle *N*. Die Handhabung des Ofens vollzieht sich in folgender Weise: Der Tiegel wird mit etwa 250 g Eisen beschickt und in den Ofen eingebaut. Durch das Rohr *K* wird der Ofen mit Stickstoff gefüllt, den man auch während des ganzen Versuches im langsamen Strom durch den Ofen leitet. Der Stickstoffstrom verhindert das Abbrennen der Kohle und bewirkt gleichzeitig eine einwandfreie Beobachtung der Temperatur durch das Quarzfenster *J* über den Spiegel *O* mittels eines Heizdrahtpyrometers. Nach dem Anheizen des Ofens auf etwa 2000° C wird der Lichtbogen direkt aus der Schmelze gezogen, die den einen Lichtbogenpol bildet. Durch diese direkte Auflage des Lichtbogens auf der Eisenschmelze werden äußerst hohe Temperaturen erzielt. Die Brenndauer des Lichtbogens wurde bei den einzelnen Versuchen 5—60 Minuten variiert. Nach Beendigung des Versuches wird der elektrische Strom abgeschaltet, die Elektrode rasch bis auf den Boden des Tiegels bewegt und so der Verschlußstopfen *G* durch Zerschlagen des Stäbchens *F* herausgedrückt. Der Stopfen wird durch den Kohlestab *P* aufgefangen, während die Schmelze in die mit Eis oder flüssiger Luft gekühlte Kupfermatrize *Q* fließt.

Es wurde mit dieser Anordnung eine Zahl von Versuchen ausgeführt. Zunächst wurden reine Eisenschmelzen unter Zusatz von Zuckerkohle auf Temperaturen über 3000° C erhitzt und dort etwa 1/2 Stunde belassen. Eine Temperaturmessung über 3000° C war wegen auftretender starker Dämpfe nicht mehr möglich. Beim Abstich zeigten sich die Schmelzen wegen des sehr hohen Graphitgehaltes äußerst zäh und liefen nur teilweise oder auch gar nicht aus. Ein Zusatz von Flußmitteln war ohne Einfluß.

Die Aufbereitung der ausgelaufenen Schmelzen wurde in Anlehnung an den von MOISSAN eingeschlagenen Weg vorgenommen¹⁾. Die Schmelze wird etwas zerkleinert und 12 Stunden mit 20%iger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Danach wird dekantiert, größere Kohlenstoffklümpchen mit einem Gummistopfen zerdrückt und nochmals mit 20% Salzsäure gekocht. In dem gewaschenen und getrockneten Rückstand wird nun der amorphe Kohlenstoff mit Salpetersäure oder Königswasser sorgfältig zerstört. Es müssen hierbei sämtliche Spuren von amorphem Kohlenstoff beseitigt werden, damit bei der folgenden Oxydation des Graphits keine Explosion eintritt. Hierauf wird der Rückstand gewaschen dekantiert, getrocknet und das Gemenge in einen kleinen Glaskolben gebracht. Die Oxydation des Graphits erfolgt anschließend mit Kaliumchlorat und Salpetersäure 12 Stunden bei 60—80° C. Darauf wird mit siedendem Wasser gewaschen und getrocknet. Diese Operation muß mehrmals wiederholt werden, bis aller Graphit in Graphitoxyd übergeführt ist. Der nun verbleibende Rückstand wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze in heißem Wasser gelöst und der Rückstand, einige mikrochemisch kleine Partikelchen, mehrere Male dekantiert, im Platintiegel getrocknet und zweimal mit Flußsäure in Gegenwart von Schwefelsäure abgeraucht. Die im Tiegel verbliebenen Reste werden mit heißem Wasser von der Tiegelfwand abgelöst, in ein kleines Reagenzglas gespült und von diesem

¹⁾ H. MOISSAN, Der elektrische Ofen, 134—138. Berlin 1900.

quantitativ auf einen Objektträger gebracht. Dies geschieht wie folgt: Man füllt, das Reagenzglas bis an den Rand mit Wasser, legt den Objektträger darauf, stülpt das ganze um, so daß die schweren Partikelchen nach unten fallen, und zieht unter vorsichtigem Anlüften des Reagenzglases dieses seitlich weg. Das auf dem Objektträger verbleibende Wasser wird im Trockenschrank verdunstet, wobei die Kriställchen leicht anbacken, so daß sie bei der nun folgenden Überschichtung mit Methylenjodid am Boden haften bleiben. Unter dem Mikroskop werden dann die Kriställchen mit einer feinen Glasnadel vom Boden gelöst und die hierbei nach oben steigenden Partikelchen abgetrennt. Die Partikelchen mit einer größeren Dichte als Methylenjodid verbleiben am Boden und werden hier mittels der „BECKESchen Linie“ auf ihren Brechungsindex untersucht und ihre Anisotropie oder Isotropie im polarisierten Licht festgestellt.

Die auf diese Weise untersuchten, hinreichend ausgelaufenen Schmelzen ergaben jedoch nur in 2 Fällen 3 winzige, diamantähnliche Kristalle, die durch die vorangegangenen Reinigungsoperationen nicht angegriffen wurden, eine größere Dichte und einen größeren Brechungsindex als Methylenjodid sowie im polarisierten Licht Isotropie zeigten, d. h. alles Eigenschaften, die der Diamant hat. Eine Verbrennung und röntgenographische Untersuchung konnte wegen der geringen Substanzmenge (weit unter 1 mg) nicht vorgenommen werden.

Besonders störend war bei diesen Versuchen die Zähigkeit der Schmelzen. Daher wurden weitere Versuche bei niedrigeren Temperaturen angestellt, wodurch leichter flüssige Schmelzen erzielt wurden. Hierzu wurde der von O. RUFF¹⁾ entwickelte Vakuumofen zum Zweck einer schnellen Abkühlung der Schmelzen, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, umgebaut.

In dem Widerstandsheizrohr *A* des RUFF-Ofens befindet sich der aus Kohle bestehende Schmelztiegel *B*, der etwa 25 g Eisen faßt. Am Boden des Tiegels befindet sich ein Loch, durch das beim Herausziehen des Kohlestabes *C* die Schmelze in die Kupfermatrize *D* fließen kann. Der Tiegel *B* wird durch das Kohlerohr *E* in der Mitte des Widerstandsheizrohres fixiert und kann durch das Fenster *P* eingesehen werden. Der Kohlestab *C* wird über eine Feder *G* elastisch an dem Eisenstab *H*, der über eine Stopfbüchse *J* nach außen führt, angebracht. Die

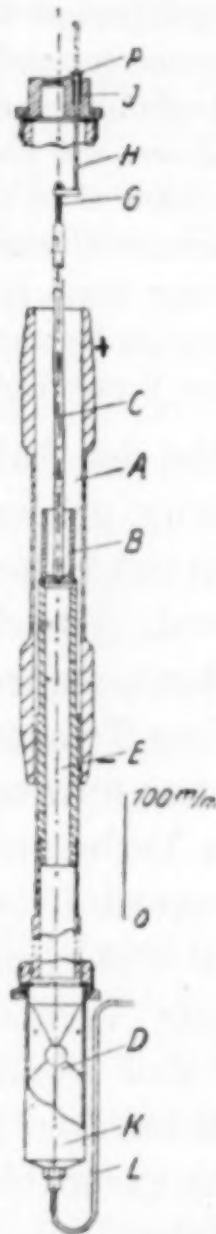


Abb. 2. Abgeänderter RUFF-Ofen

¹⁾ O. RUFF, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 6 (1914), 177.

Matrize *D* wird führend in die vakuumdicht an den Ofen angeschraubte Messinghülse *K* eingesetzt. Am unteren Ende der Messinghülse befindet sich ein Vakuumansatz *L*. Die Temperatur wird an der äußeren Tiegelwand durch einen Schlitz im Heizkörper *A* mittels eines Heizdrahtpyrometers gemessen. Bei den einzelnen Versuchen wurde der Ofen nach dem Einbringen des Eisens evakuiert und dann entweder im Vakuum oder in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Kohlensäure auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der Abstich erfolgte durch Herausziehen des Kohlestabes, wobei die Schmelze in die mit Eis oder flüssiger Luft gekühlte Kupfermatrize floß. Zur Erzeugung eines möglichst hohen Druckes im Eisenkern wurde als endgültige Form für die Matrize eine Kugel (Durchmesser 10 mm) mit kegelförmiger Einflußöffnung gewählt. Diese Form der Matrize wurde während der ganzen folgenden Versuche beibehalten und hat sich bestens bewährt. Die gute Ausfüllung der Form bereitete zunächst große Schwierigkeiten. Beim Arbeiten im Vakuum war die Ausfüllung recht gut, jedoch fing hierbei das Eisen schon bei 1900—2000° C an zu verdampfen. Der Ofen mußte daher für diese Temperaturen mit sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt werden. Um auch hierbei ein gutes Ausfüllen der Form zu gewährleisten, wurde ein zweiter Ofen evakuiert und dessen Vakuum im Moment des Abstiches von der Form her durch den Vakuumansatz *L* auf den Versuchsofen gegeben.

Bei der Aufbereitung der Schmelzen nach MOISSAN ist die Entfernung größerer Mengen Kohlenstoff und Graphit durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat sehr langwierig und zeitraubend. Es schien daher zweckmäßig, den bei den Versuchen entstandenen amorphen Kohlenstoff und Graphit im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur zu verbrennen, bei der der Diamant gar nicht oder nur unwesentlich angegriffen wird. Zur Bestimmung der geeigneten Verbrennungstemperatur wurde feingepulverter Diamant-Bort im Sauerstoffstrom bei verschiedenen Temperaturen verbrannt. Bei 600° C und einer Verbrennungszeit von 48 Stunden wurde eine weitgehende Verbrennung der entstandenen Kohlenstoffarten erreicht, ohne daß Diamant merklich angegriffen wurde. Die Aufbereitung der Schmelzen geschah daher wie folgt: Der nach dem Lösen des Eisens zurückbleibende Kohlenstoff wird in einem Filtertiegel (*A 2*) abfiltriert, etwa 4 Stunden bei 150° C getrocknet und das getrocknete Produkt in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt. Die verbleibende Asche wird restlos in einen Platintiegel überführt und weiter, wie oben angegeben, verfahren.

Unter den oben angegebenen apparativen und analytischen Bedingungen wurden nun über 70 Schmelzen hergestellt und eingehend untersucht. Gearbeitet wurde in einem Temperaturgebiet von 1600—2600° C und dann entweder sehr schnell abgeschreckt oder teilweise sehr langsam im Tiegel abgekühlt. Auch die Dauer der einzelnen Versuche wurde stark variiert. So wurden z. B. einige Schmel-

zen sehr schnell (bis zu 8 Sekunden) auf die gewünschte Höchsttemperatur gebracht und dann sofort abgeschreckt, andere wieder sehr langsam erhitzt und bis zu 1 Stunde auf der Höchsttemperatur belassen. Ebenso wurde die Art der Abschreckung geändert. Die Matrize wurde mit Wasser oder flüssiger Luft gekühlt, sowie bei einigen Versuchen starken Magnetfeldern ausgesetzt, die einen Einfluß auf die Ausrichtung der Kristalle und die Kristallisationsgeschwindigkeit im Eisen haben sollen¹⁾. Außer reinen Eisenschmelzen, die nur mit Zuckerkohle oder anderem amorphen Kohlenstoff versetzt waren, wurden noch Zuschläge von Mangan, Silicium, Beryllium, Nickel, Kobalt, Aluminium, Kupfer, Platin, Tellur, Chrom, Wismut, Wolfram, Vanadin, Molybdän, Titan, Bor, Kieselsäure, Kalk, Magnesium, Uranoxyd, Schwefeleisen, Vanadincarbid usw. in wechselnden Mengen einzeln, und in verschiedenen Kombinationen mit Kohle gemischt, zugegeben. Die Art der Zuschläge war durchaus nicht so willkürlich gewählt, als es vielleicht den Anschein hat. So wurden z. B. Zuschläge gewählt, die die Bildung von Eisencarbid fördern bzw. solche, die diese herabsetzen (z. B. Mangan, Silicium), oder Zuschläge, die die Härte, die Zähigkeit usw. des Eisens verändern oder die als Begleitelemente im Muttergestein des natürlichen Diamanten zu finden sind.

Von 70 Versuchen waren nur 4, bei denen wenige winzige Kristalle gefunden wurden, die man als Diamant hätte ansprechen können. Da aber diese Versuche nicht reproduzierbar waren, kann in keiner Weise von einer gelungenen Synthese gesprochen werden.

Weiterhin wurden Diamantsplitter im Mittelpunkt der Kupfermatrize befestigt und in das Eisen eingeschmolzen. Es sollte hierbei versucht werden, ob der sich im Eisen abscheidende Kohlenstoff eine Vergrößerung des Diamanten bewirkt. Das Ergebnis war jedoch immer eine geringe Gewichtsabnahme um etwa 1%.

Um etwas über die Beständigkeit von Diamant in kohlenstoffgesättigten Eisenschmelzen zu erfahren, wurden mit der Mikrowaage gewogene und sorgfältig gereinigte Diamanten am Ende des sonst zum Verschließen des Tiegelbodens benutzten Kohlenstabes, brillantähnlich gefaßt und in die Eisenschmelzen nach Erreichen der gewünschten Endtemperatur eingetaucht oder langsam mit den Schmelzen abgekühlt. Hierbei wurden die Steine bis zu 1 Stunde bei Temperaturen von 1500—2000° C belassen. Die nach diesen Versuchen äußerlich geschwärzten Steine wurden durch Kochen mit konzen-

¹⁾ J. A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, S. 31. Leipzig 1938.

trierter Salpetersäure und Kaliumchlorat gereinigt. Sie waren nach dieser Behandlung wieder klar und durchsichtig, bis auf einen Stein, der etwa 1 Minute in eine auf 2300°C erhitzte Schmelze getaucht worden war. Bei diesem Stein konnte man die beginnende Umwandlung in Graphit sehr gut beobachten. Beim Spalten zeigte sich unter dem Mikroskop, daß nur noch im Innern durchsichtige Stellen waren und diese auch schon durch eine Unzahl kleiner Kohlenstoffpartikeln getrübt waren. Eine Gewichtszu- oder -abnahme der Steine konnte nicht festgestellt werden. Es ergab sich also hieraus, daß der Diamant in kohlenstoffreichen Eisenschmelzen bis zu einer Temperatur von 2000°C längere Zeit beständig ist und daß bei höheren Temperaturen sehr rasch eine Umwandlung in Graphit eintritt¹⁾.

MOISSAN führt die Bildung seiner Diamanten im wesentlichen darauf zurück, daß im Innern der abkühlenden kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen ein sehr hoher Druck auftreten soll. Nach TAMMANN²⁾ trifft aber diese Annahme nicht zu, da die Erstarrung sich nicht unter Ausdehnung, sondern unter Kontraktion vollzieht. Um auch den Einfluß des Druckes auf die MOISSAN'schen Versuche zu prüfen, haben wir den RUFF-Ofen mit den beschriebenen Änderungen so umgebaut, daß er unter Erreichung von Temperaturen bis 2100°C einen Druck von 200 Atm. aushielt. Der Abstich der Schmelzen erfolgte dadurch, daß der Kohlenstab, der den Tiegelboden verschließt, am oberen Ende mit einem Eisenkern umgeben, magnetisch in die Höhe gezogen wurde. Da die Temperatur wegen des Auftretens undurchsichtiger Dämpfe nicht mehr optisch gemessen werden konnte, wurde die Temperatur mit Hilfe von Stäbchen aus Platin, Siliciumdioxid und Aluminiumoxyd, die in der Nähe des Tiegels angebracht waren, nach dem Prinzip der Temperaturmessung mit SEGER-Kegeln ungefähr bestimmt. Um die Wärmeableitung zu verringern, wurde der Ofen mit Argon von 75 Atm. gefüllt, bei Steigerung der Temperatur auf 2100° stieg der Druck im Ofen dann auf 200 Atm. Auch in den Schmelzen, die in diesem Druckofen hergestellt wurden, konnten Diamanten nicht aufgefunden werden.

Zusammenfassend kann als Ergebnis dieser Versuche gesagt werden, daß es nicht gelang, nach der Methode von MOISSAN Diamanten

¹⁾ Die Temperatur der beginnenden Umwandlung wird im allgemeinen mit 1000°C angegeben, z. B. R. VOGEL u. G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 69 (1909), 598.

²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. 115 (1920), 158.

zu erhalten, obwohl Bedingungen eingehalten wurden, die nach den MOISSAN'schen Angaben für die Entstehung von Diamant besonders günstig sein sollten. Selbst wenn es in der Zukunft gelingen sollte, Diamant durch Abschrecken von kohlenstoffhaltigen Metallschmelzen zu erhalten, würden diese nur äußerst klein sein, so daß sie wahrscheinlich nicht einmal als Schleifmaterial in Frage kämen; denn es ist klar, daß ein Wachsen der primär entstandenen Keime kaum möglich ist, weil die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs mit sinkender Temperatur unmerklich klein wird.

2. Versuche zur Druckumwandlung

Im allgemeinen Teil sind die von F. SIMON berechneten Gleichgewichtsdrucke für verschiedene Temperaturen angegeben. Dadurch ist festgelegt, unter welchen Bedingungen überhaupt eine Umwandlung von Kohlenstoff in Diamant erfolgen kann. Solche Versuche einer direkten Umwandlung sind von P. W. BRIDGMAN¹⁾ durchgeführt worden. Er arbeitete bei Zimmertemperatur mit Drucken bis zu 400 000 kg/cm² und bei 600° bis 75 000 kg/cm². Eine Bildung von Diamant konnte auch unter diesen extremen Bedingungen, bei denen Diamant die stabile Phase ist, nicht beobachtet werden, offenbar, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit nicht groß genug ist.

Wie schon hervorgehoben, besitzt die für den Eintritt einer Phasenumwandlung entscheidende Keimbildungshäufigkeit bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum. Wo dieses Maximum liegt, kann nicht gesagt werden, das Weiterwachsen der Keime wird dann von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt. Wir haben nun versucht, die Umwandlung zunächst bei höheren Temperaturen als sie BRIDGMAN angewendet hat, herbeizuführen. Da mit steigender Temperatur der Umwandlungsdruck sehr stark ansteigt, wird die experimentelle Beherrschung dieser Bedingungen außerordentlich schwierig, insbesondere ist es heute vollkommen unmöglich, bei Temperaturen von etwa 1500° C für längere Zeit einen Druck von etwa 40 000 kg/cm² aufrechtzuerhalten, da es kein Material gibt, das solchen Beanspruchungen gewachsen wäre. Es ist uns aber möglich gewesen, diese Bedingungen wenigstens für kurze Zeit zu erfüllen und die hohen Drucke bis zum völligen Erkalten des Systems einzuhalten, indem der auf hohe Temperatur erhitzte Kohlenstoff plötzlich unter hohem Druck in eine Matrice gestoßen wird.

¹⁾ P. W. BRIDGMAN, *Physic. Rev.* 48 (1935), 832; 57 (1940), 342; *J. appl. Phys.* 12 (1941), 461.

Beschreibung und Gebrauch der Apparatur

Es wurde eine Öldruckpresse, wie aus Abb. 3 ersichtlich, umgebaut. Das im Druckbehälter der Presse befindliche Öl wurde bis auf einen geringen Rest entfernt und die Ölpumpe durch eine Preßluftbombe ersetzt. Die den Stempel *A* der Presse haltenden Gegengewichte wurden durch die beiden Zerreißstäbe *B* ersetzt. Auf dem Amboß der Presse ruhte das Kreuzstück *C* mit den beiden Stromanschlüssen *D* und *E* sowie dem Vakuumstutzen *F*. Durch das Sichtloch *G* wurde über den Spiegel *H* die Temperatur mittels eines optischen Pyrometers gemessen.

Zwischen Stempel *J* des Kreuzstückes und Stempel *A* der Presse wurde ein konstanter Abstand von 5 cm gelassen.

Der innere Aufbau des Kreuzstückes ist durch Abb. 4 wiedergegeben. Das Kreuzstück besteht aus bestem Gußstahl und ist völlig vakuumdicht gearbeitet. Am unteren Ende des gehärteten Stahlstempels *A*, der durch das Abscherstäbchen *B* gehalten wird, befindet sich der eigentliche Druckstempel *C*, der das Kohleklötzchen *D* in die Matrize *E* preßt. Der Stempel *A* ist führend in das Kreuzstück eingelassen und wird durch die Graphit-Asbestdichtung *F* abgedichtet. Das Kohleklötzchen *D* wird durch den Graphitstab *G* genau über der Öffnung der Matrize fixiert und kann durch die Schraube *H* über die Stabführung *J* genau eingestellt werden. Die Stabführung *J* wird auf der in der Zeichnung durch die Aufsicht verdeckten Seite nicht durch eine Schraube, sondern durch eine Feder gehalten. Der Amboß *K* besteht aus leichtgehärtetem Stahl mit einer gehärteten Stahleinlage *L*. Die Stromzuführung liegt an den beiden Schellen *M* und *N*. Die schwarz ausgezogenen Teile der Zeichnung stellen Dichtungen und Isolationen dar.

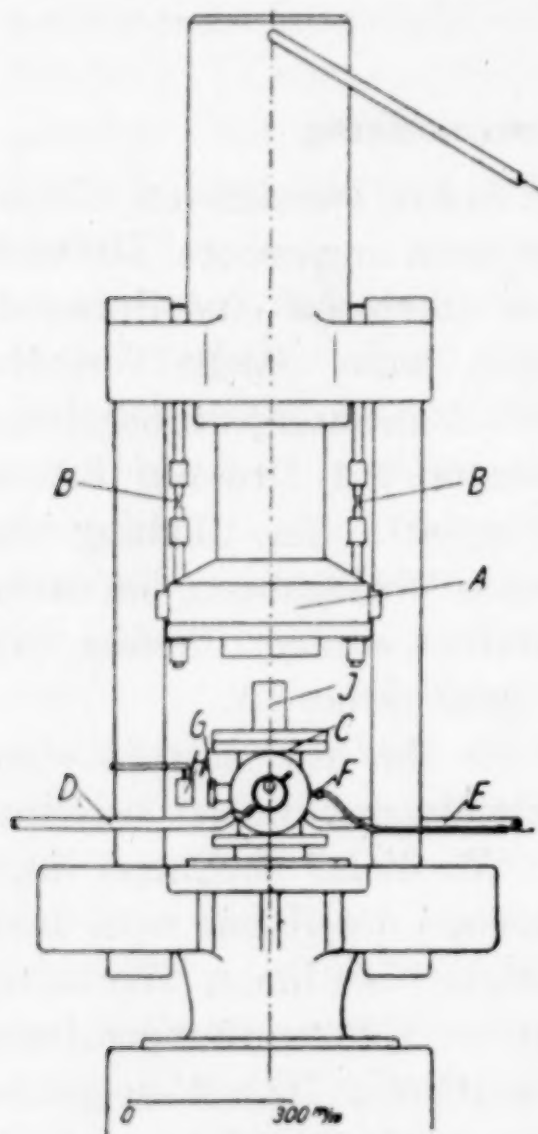


Abb. 3. Öldruckpresse

Die größte Schwierigkeit bereitete die Herstellung und Fassung des Stempels und der Matrize, da die hier verwandten Drucke und Temperaturen bei weitem über der Fließgrenze aller Stahlsorten liegen und noch keine ausreichenden Erfahrungen über das Verhalten der Stähle unter diesen Bedingungen vorhanden sind. Die Stähle müssen nicht nur äußerst hart, sondern auch sehr zäh sein, um die auftretenden Drucke aufzunehmen. Es war daher notwendig, zahlreiche Stahlsorten unter den verschiedensten Härtings- und Anlaßbedingungen auszuprobieren und die zweckentsprechende Formgebung zu finden. Durch das freundliche Entgegenkommen der Firmen Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld, R. Zapp (Krupp-Stahl), Düsseldorf, Schlesische Montangesellschaft, Breslau, konnten viele Sorten von Spezialstählen auf ihre Eignung für die vorliegenden Versuche geprüft werden. Die hieraus endgültig entwickelten Stempel- und Matrizenformen sind aus Abb. 5

zu ersehen. Der dreifach abgesetzte Stempel *A* besteht aus gehärtetem und auf 100° C angelassenem Diamantstahl. Die Stempelführung *B* wurde aus gehärtetem und auf 215° C angelassenem CRS-Stahl, der unter hohem Druck aufgeschrumpfte

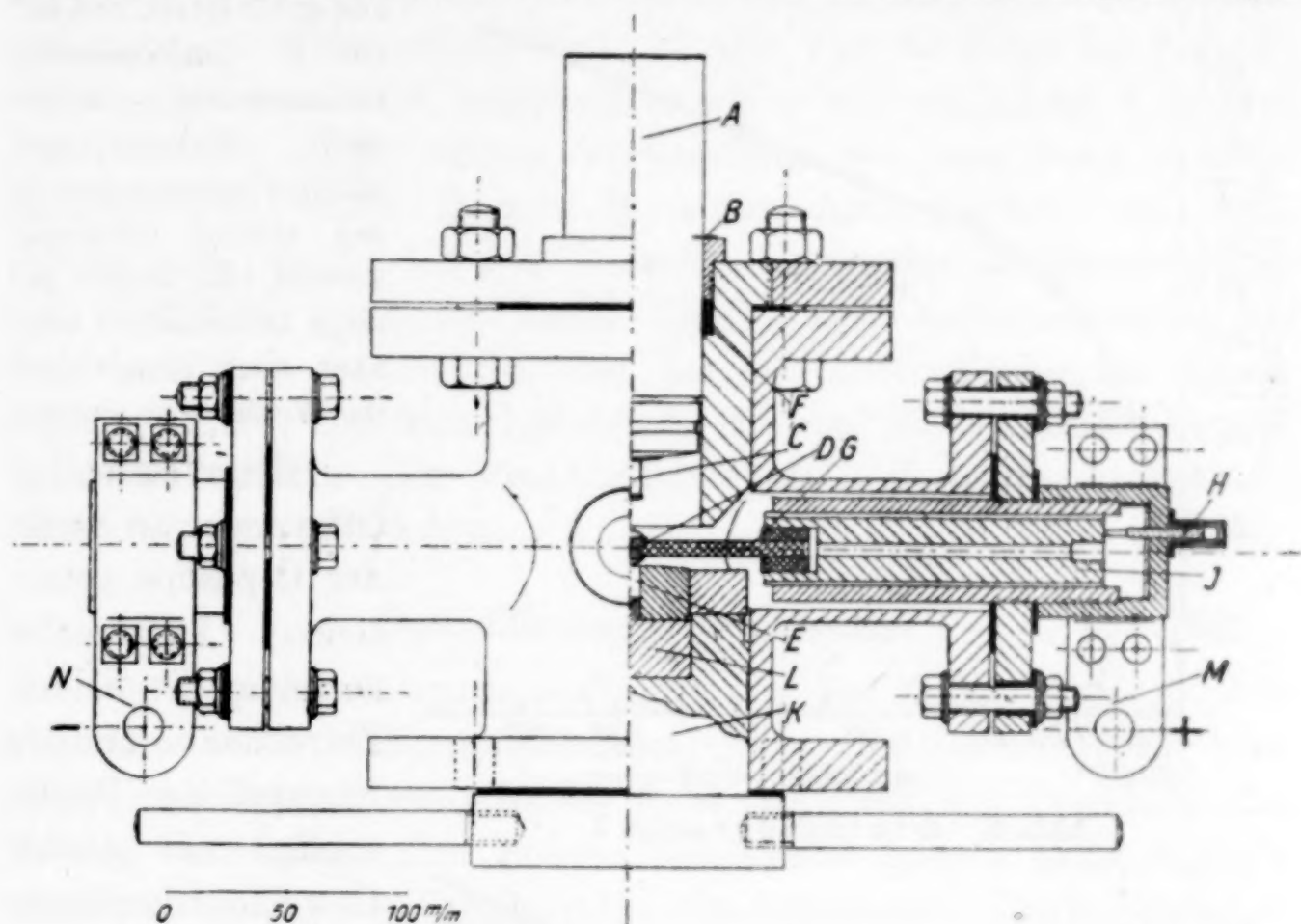


Abb. 4. Kreuzstück

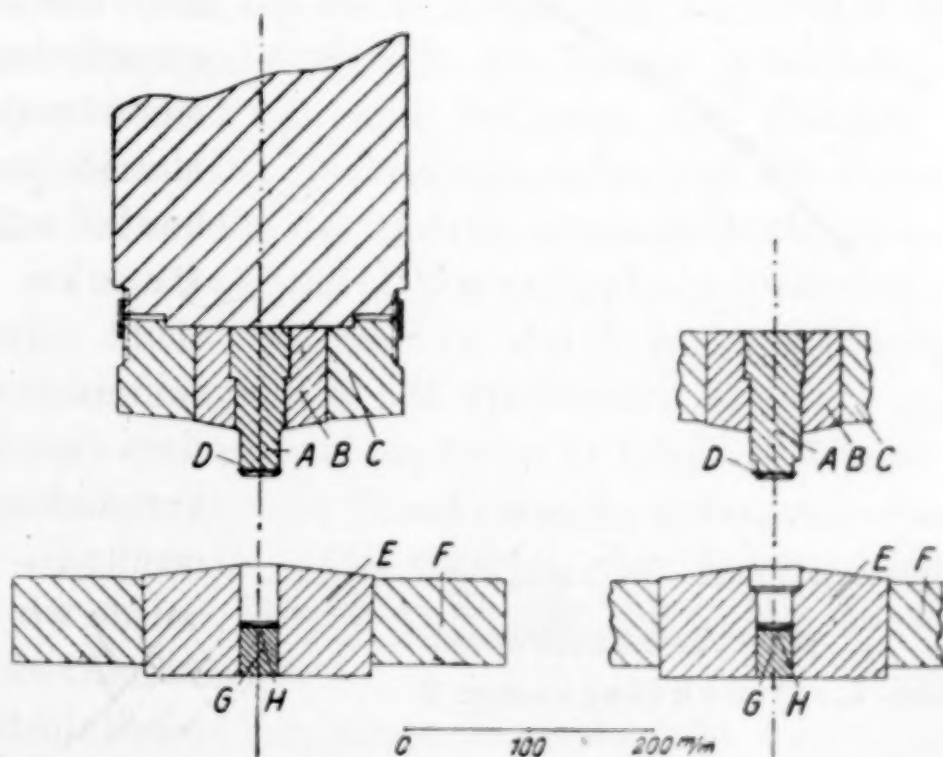


Abb. 5. Matrizen

Ring *C* aus ungehärtetem Werkzeugstahl hergestellt. Zur Dichtung diente das leicht ausgehöhlte, etwas überstehende und auf den Stempel aufgelötete Silberstahlscheibchen *D*. Die Matrize *E* wurde aus stufenförmig gehärtetem CRS-Stahl hergestellt, war an den inneren Wänden glashart und wurde nach außen zu etwas

weicher. Der Schrumpfring *F* wurde ebenfalls auf die etwas konische Matrize gepreßt und bestand aus gehärtetem, auf 300° C angelassenem PKD-extra-Stahl. Der Gegenstempel *G* mit dem aufgelöteten Silberscheibchen *H* wurde ebenfalls

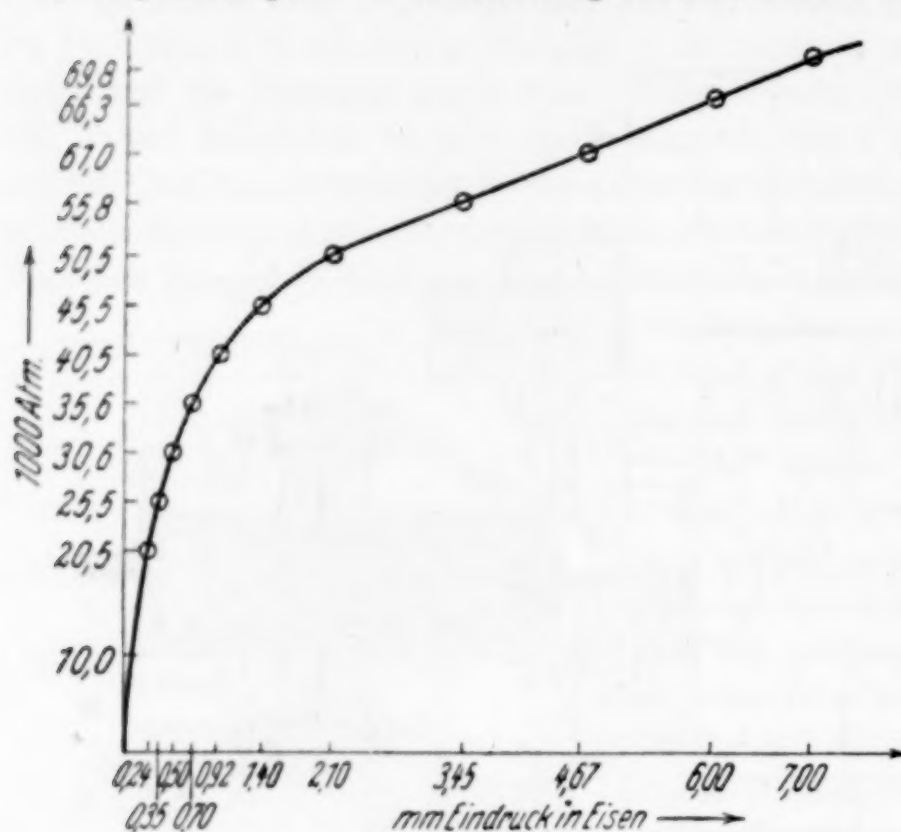


Abb. 6. Druckdiagramm 1

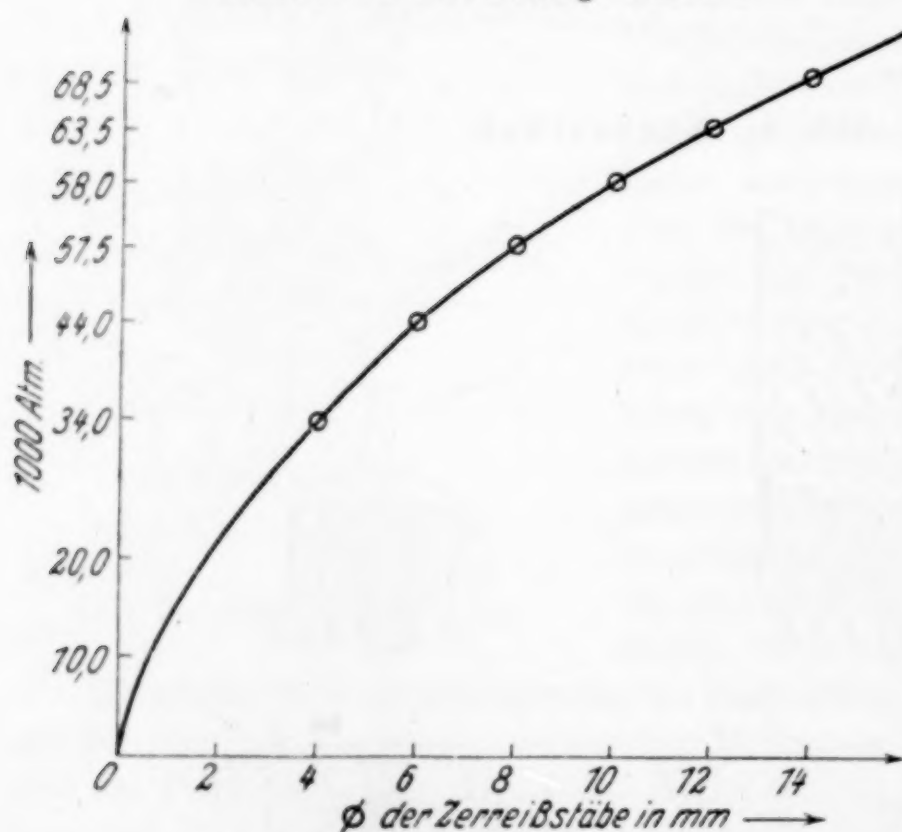


Abb. 7. Druckdiagramm 2

aus gehärtetem und auf 100° C angelassenem Diamantstahl hergestellt. Stempel und Matrize konnten jeweils nur einmal verwandt werden, da immer geringe Deformation oder aber auch Zerspringen der Werkstücke eintrat.

Beim schnellen Öffnen der an Stelle der Ölpumpe getretenen Luftbombe zerreißen die beiden Zerreißstäbe und der Stempel der Presse schlägt mit großer Gewalt auf den Stempel des Kreuzstückes, der wiederum den eigentlichen Reaktionsstempel in die Matrize treibt. Die hierbei auftretenden Drucke konnten nicht direkt bestimmt werden, sondern wurden durch Vergleichsmessungen ermittelt. Hierzu wurde wie folgt verfahren: ein gehärteter Stahlstempel mit

einer Druckfläche von 3,17 cm² wurde am Stempel einer großen hydraulischen 10-t-Presse befestigt und die Eindringtiefe dieses Stempels in einen Eisenblock in Abhängigkeit von den verschiedenen Drucken gemessen (Abb. 6). Derselbe Stempel wurde nun an der Versuchspresse angebracht und die Eindringtiefe in Eisen in Abhängigkeit

von der Stärke der Zerreißstäbe und dem Luftdruck in der Bombe gemessen. Es zeigte sich, daß der Anfangsdruck nur durch die Stärke der Zerreißstäbe bestimmt und durch den Luftdruck in der Bombe nur unwesentlich beeinflußt wird. In Abb. 7 ist die Dicke der Zerreißstäbe gegen den Druck aufgetragen, wie er sich nach Abb. 6 aus der Eindringtiefe ergibt. Unter Verwendung von zwei 8 mm starken Zerreißstäben erhält man z. B. einen Anfangsdruck von rund 103000 Atm., da der bei den Versuchen verwandte Reaktionsstempel eine Oberfläche von $\frac{1}{2}$ cm² besaß. Der jeweilige Enddruck wurde aus dem Luftdruck der Bombe und der Kolbenoberfläche der Presse berechnet. Bei 100 Atm. Luftdruck, 300 cm² Kolbenoberfläche und $\frac{1}{2}$ cm² Oberfläche des Reaktionsstempels ergibt sich danach ein Enddruck von 60000 Atm.

Durchführung der Versuche

Das Kreuzstück wurde evakuiert und das Kohle- oder Graphitklötzchen durch Widerstandsheizung in etwa 6 Sekunden auf über 3000° C erhitzt. Diese schnelle Erhitzung war zur Schonung der Matrize notwendig. Eine höhere Temperatur konnte nicht erreicht werden, da dann die Graphitstäbe durchbrannten. Nach Erreichen der Höchsttemperatur wurde die Luftbombe, die ein sehr großes Ausströmventil besaß, mit einem Ruck aufgerissen und so das glühende Kohle- oder Graphitklötzchen in die Matrize getrieben. Nach dem Erkalten der Werkstücke und Entlasten des Druckes wurde die Matrize ausgebaut. Die Reaktionsprodukte und die Stempel wurden mittels einer Presse aus der Matrize herausgedrückt und das Kohlepreßstück auf Dichte und Diamantgehalt untersucht. Zur Bestimmung der Dichte wurden die durch geringe Eisenspuren verursachten Verunreinigungen mit verdünnter Salzsäure entfernt und die Dichte nach der Auftriebsmethode in Toluol bestimmt. Auf diese Art wurden nun zahlreiche Druckversuche unternommen. Die Temperatur betrug jeweils 3000—3200° C; die Anfangsdrucke wurden zwischen 86000 und 120000 Atm., die Enddrucke zwischen 18000 und 100000 Atm. variiert.

Das Ergebnis aller dieser Versuche war negativ. Diamant konnte nicht festgestellt werden. Die Dichte betrug fast durchweg 2,3—2,32 und überschritt damit nicht die Grenze eines sehr dichten Graphits. Nur bei einigen Reaktionsprodukten unter 120000 Atm. Stoßdruck und rund 40000 Atm. Enddruck konnte eine Dichte von 2,355 festgestellt werden. Eine röntgenographische Untersuchung

ergab hierbei eine geringe Schrumpfung der c -Achse um $0,07 \text{ \AA}$, aber keine Anwesenheit von Diamant¹⁾.

Bei diesen Versuchen waren die Forderungen eingehalten, die nach den Berechnungen von F. SIMON für die Umwandlung Graphit \rightarrow Diamant erforderlich sind. Wenn trotzdem das Ergebnis negativ ist, so kommt hierfür hauptsächlich der Umstand in Frage, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit von Graphit in Diamant bei den Versuchstemperaturen so klein ist, daß während der kurzen Versuchsdauer eine nachweisbare Umwandlung noch nicht eingetreten ist.

Wir beabsichtigen, diese Versuche auch noch bei tiefen Temperaturen fortzusetzen. Da aber die Presse durch die starken Belastungen gelitten hat und eine Überholung zur Zeit sehr erschwert ist und weiter die Beschaffung der Spezialstähle mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, muß diese Versuchsreihe auf später verschoben werden.

Zusammenfassung

1. Es werden die allgemeinen Grundlagen einer Diamantsynthese kurz erörtert.

2. Die MOISSAN'schen Versuche wurden mit verbesserten Hilfsmitteln nachgeprüft und erweitert. Eine Diamantsynthese konnte nicht nachgewiesen werden. Die Versuche MOISSAN's können nicht als eine gelungene Diamantsynthese angesprochen werden.

3. Es wurde eine besondere Apparatur entwickelt, die es gestattet, für kurze Zeit Stoßdrucke bis $120\,000 \text{ kg/cm}^2$ zu erreichen. Hiermit wurden hochoverhitzte Graphit- und Kohlestücke gepreßt; eine direkte Umwandlung in Diamant wurde nicht erzielt.

¹⁾ Wir danken Herrn Prof. F. EBERT bestens für die röntgenographische Untersuchung.

Breslau, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1942.

Darstellung und Stabilitätsverhältnisse von schwarzem Phosphor

Von PAUL L. GÜNTHER, PAUL GESELLE und WOLFGANG REBENTISCH

Bei Versuchen, weißen Phosphor I durch Anwendung hoher hydrostatischer Drucke in roten Phosphor umzuwandeln, entdeckte P. W. BRIDGMAN¹⁾ als neue Modifikation den schwarzen Phosphor. Die Umwandlung vollzog sich bei einem Druck von 12 000 kg/cm² und einer Temperatur von 200° C, wenn die Druckeinwirkung etwa 5 Minuten andauerte. In Fortführung dieser Versuche gelang es BRIDGMAN²⁾ später, diese Umwandlung auch bei Zimmertemperatur zu erzwingen, wenn ein Druck von 35 000 kg/cm² angewendet wurde; allerdings ging er dabei nicht von dem gewöhnlichen weißen Phosphor aus, sondern von der unterhalb –80° C bei gewöhnlichem Druck stabilen Modifikation, die BRIDGMAN als Phosphor II³⁾ bezeichnet. Weitere Untersuchungen an diesem von BRIDGMAN dargestellten schwarzen Phosphor sind von G. LINK und H. JUNG⁴⁾ und von W. MARCKWALD und K. HELMHOLZ⁵⁾ gemacht worden; eine Darstellung an anderer Stelle ist bisher, offenbar wegen der experimentellen Schwierigkeiten, nicht versucht worden.

Auch ohne nähere Kenntnis der Stabilitätsbeziehungen zwischen rotem, weißem und schwarzem Phosphor bei gewöhnlichem Druck

¹⁾ P. W. BRIDGMAN, *Physical Rev.* **3** (1914), 186; *J. Amer. chem. Soc.* **36** (1914), 1344.

²⁾ P. W. BRIDGMAN, *Physical Rev.* **45** (1934), 844.

³⁾ Ein Referat über diese Arbeiten bei G. TAMMANN (*Aggregatzustände*, Leipzig 1922) ist offensichtlich irreführend, weil dort zwischen schwarzem graphitartigem und weißem Phosphor II nicht scharf unterschieden wird.

⁴⁾ G. LINK u. H. JUNG, *Z. anorg. allg. Chem.* **147** (1925), 288.

⁵⁾ W. MARCKWALD u. K. HELMHOLZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **124** (1922), 81.
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 250.

kann man mit Sicherheit sagen, daß schwarzer Phosphor unter den extremen Druckbedingungen BRIDGMAN's ein Existenzgebiet besitzt. Es erschien uns daher reizvoll zu versuchen, mit der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Druckapparatur weißen Phosphor in schwarzen umzuwandeln. Aus dem Gelingen dieses Versuches konnte möglicherweise eine Berechtigung der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Versuche zur Umwandlung von Graphit in Diamant abgeleitet werden, eine Vermutung, die tatsächlich auch bestätigt wurde.

Wir haben zunächst gewöhnlichen weißen Phosphor I einem 5 Minuten anhaltenden Druck von $60\,000\text{ kg/cm}^2$ bei Zimmertemperatur unterworfen. Dabei erhielten wir eine schwarz-graue, weiche Masse, die größtenteils in Schwefelkohlenstoff löslich war unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der sich beim Reiben in der Luft nicht entzündete. Wir haben dann weißen Phosphor einem Stoßdruck von $100\,000\text{ kg/cm}^2$ ausgesetzt und danach so schnell wie möglich den Druck entlastet. Wir erhielten jetzt eine durch und durch schwarze, harte Masse, die elektrische Leitfähigkeit zeigte, von Schwefelkohlenstoff nicht aufgelöst wurde, sich erst bei hohen Temperaturen schwer entzünden ließ und an der Luft, ohne sich zu entzünden, mit dem Messer geschnitten werden konnte und geruchlos war. Eine Dichtebestimmung ergab ohne vorherige Behandlung mit Schwefelkohlenstoff den Wert 2,68. Der geringe Dichteunterschied gegenüber dem Wert von BRIDGMAN (2,69) liegt innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß BRIDGMAN die Dichte 2,69 erst nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff erhielt. Es ist uns also erstmalig gelungen, eine momentane, praktisch vollständige Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors I in schwarzen Phosphor bei Zimmertemperatur durchzuführen. Ob diese Umwandlung nur aus dem festen Zustand oder auch teilweise über die flüssige Phase erfolgte, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es kann zwar sein, daß die mit dem Druck auftretende Wärme einen Teil des Phosphors verflüssigte; der am Eisen der Matrize anliegende Phosphor blieb aber fest, eine direkte Umwandlung in der festen Phase ist also in jedem Fall erfolgt.

Die Stabilitätsbeziehungen des schwarzen Phosphors zu der lang bekannten weißen und roten (violetten) Modifikation sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Auf Grund von Dampfdruckmessungen

sieht es BRIDGMAN als wahrscheinlich, aber nicht sicher an, daß unter Normalbedingungen schwarzer Phosphor die Modifikation mit der größten Dichte, die stabile Modifikation ist, weißer Phosphor wäre dann die instabilste Modifikation. Einer glücklichen Beobachtung verdanken wir die Erkenntnis, daß diese Annahme nicht richtig ist. Wir hatten ein kompaktes unbehandeltes Stück schwarzen Phosphor und eine ausgiebig mit Schwefelkohlenstoff behandelte gepulverte Probe in Glasröhrchen eingeschmolzen. Als die Röhrchen nach 6 Monaten wieder geöffnet wurden, zeigte sich, daß das unbehandelte kompakte Stück zwar äußerlich noch schwarz, wieder fast so weich war wie weißer Phosphor und den gleichen Geruch wie dieser hatte; beim Schneiden mit dem Messer fing die Probe an zu brennen. Die Dichte war etwa auf den Wert 2,56 gesunken. Die mit Schwefelkohlenstoff behandelte Probe hatte sich nicht verändert und zeigte nach wie vor die reinen Eigenschaften des schwarzen Phosphors. Offenbar hat also bei dem unbehandelten Stück eine langsam verlaufende Umwandlung in weißen Phosphor eingesetzt, und zwar deshalb, weil noch Reste nicht umgewandelten weißen Phosphors vorhanden waren, die als Kristallkeime wirkten; sind diese entfernt, wie bei der gepulverten Probe, so tritt die Umwandlung nicht ein. Hieraus ergibt sich zwingend, daß unter gewöhnlichen Bedingungen schwarzer Phosphor nicht stabil ist und sich freiwillig in weißen Phosphor verwandelt. Vollkommen reiner schwarzer Phosphor ist nur scheinbar stabil, da seine Umwandlung bei Zimmertemperatur so langsam verläuft, daß die Umwandlung sich der Beobachtung entzieht. Es ergibt sich also als Folge der freiwillig verlaufenden Umwandlungen, daß schwarzer Phosphor die instabilste und roter Phosphor die stabilste Modifikation ist, in der Mitte steht der weiße Phosphor.

Vergleicht man die Modifikationen des Kohlenstoffs: Graphit-Diamant und die beiden Modifikationen weißer Phosphor-schwarzer Phosphor miteinander, so ergibt sich insofern eine gewisse Parallelität, als bei beiden Elementen die Modifikation mit der größeren Dichte instabil, aber unter gewöhnlichen Bedingungen beliebig lange beständig ist. Beim Phosphor kann diese instabile Modifikation unter Anwendung hoher Drucke künstlich hergestellt werden. Wir erblicken darin eine Rechtfertigung unserer Versuche zur Darstellung der instabilen Form des Kohlenstoffs.

Zusammenfassung

1. Unter Anwendung eines Stoßdruckes von rund $100\,000\text{ kg/cm}^2$ gelingt es, gewöhnlichen weißen Phosphor bei Zimmertemperatur vollständig in schwarzen Phosphor umzuwandeln.

2. Aus der freiwillig verlaufenden Umwandlung von schwarzem in weißen Phosphor ergibt sich, daß schwarzer Phosphor, die Modifikation mit der größten Dichte, die instabilste Modifikation ist.

Breslau, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1942.

Über die Schmelzflußelektrolyse von Natriumsulfat. I

Von HUGO VOM HOVE und FRIEDRICH MÜLLER

Mit 5 Abbildungen im Text

Über Versuche, Natriumsulfat im Schmelzfluß zu elektrolysieren, ist bis jetzt noch keine Arbeit veröffentlicht worden. Wohl hat ASHCROFT¹⁾ in verschiedenen älteren englischen und amerikanischen Patentschriften vorgeschlagen, Na_2SO_4 an Stelle von NaCl mit Blei als Zwischenelektrode im geschmolzenen Zustande zu elektrolysieren, doch dürften diese Anregungen wohl kaum experimentell ernstlich durchgeführt worden sein.

Wir haben uns zunächst, um in die anfangs wenig übersichtlichen Vorgänge Klarheit zu bringen, mit der Na_2SO_4 -Schmelzflußelektrolyse unter zusätzlicher Wärmezufuhr von außen in einem elektrisch geheizten Widerstandsofen oder in einem DEGUSSA-Gasofen beschäftigt. Wir vermieden also zunächst das Einschmelzen durch die JOULE'sche Wärme eines entsprechend höheren Stromaufwandes.

1. Zunächst mußte geprüft werden, welches Elektrodenmaterial für die Versuche in Frage kam, da aus der Literatur bekannt ist, daß geschmolzenes Na_2SO_4 durch Magnesium, Aluminium, Zink und Eisen reduziert wird unter Umwandlung der Metalle — in teilweise verwickelten Reaktionen — in Metalloxyde und -sulfide²⁾. Graphit schied ebenfalls aus, da er genau wie Kohle, nur bedeutend langsamer, mit dem geschmolzenen Na_2SO_4 in bekannter Weise in Reaktion tritt.



Auch SiC (Silit) unterliegt in kurzer Zeit einer starken Korrosion. Kupfer und besonders Nickel verhalten sich geschmolzenem Na_2SO_4

¹⁾ ASHCROFT, vgl. R. MÜLLER, Allgemeine und technische Elektrometallurgie, Wien 1932, S. 178.

²⁾ GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Berlin 1928, System Nr. 21, S. 551.

gegenüber bedeutend beständiger, doch zeigen sich auch hier geringe Verluste an; nur Fe_3O_4 (Magnetit) verhielt sich in der vorgenommenen Prüfungszeit einigermaßen inert (vgl. Tabelle 1). Allerdings ist diese Prüfungsart kein eindeutiges Kriterium der Brauchbarkeit eines Materials für diese Schmelzversuche; diese erweist sich endgültig erst bei den eigentlichen elektrolytischen Schmelzversuchen.

Tabelle 1
Das Verhalten verschiedener Metalle, Oxyde und Sulfide gegenüber geschmolzenem Natriumsulfat

Art des Materials	Tiegelmaterial	Temp. in °C	Einw.- Zeit in Std.	Ver- luste in Gew.- %	Bemerkungen
Kupferblech mit größerer Oberfl., kleinerer Oberfl.	Gewöhnlicher Schamottetiegel desgl.	920	5	2,8	Die Metallproben waren nach Herausnahme aus der Schmelze blank u. leicht angeätzt. Schmel- ze zeigte nach der Re- aktion leicht bräunli- ches Aussehen
		920	5	2,0	
Kupferblech mit größerer Oberfl., kleinerer Oberfl.	DEGUSSA- Al_2O_3 -Tiegel „	925	8	1,5	Schmelze war fast weiß geblieben. Metalle sind hier auch blank, aber nicht angeätzt
		925	8	1,1	
Nickeldraht mit größerer Oberfl. kleinerer Oberfl.	Gewöhnlicher Schamottetiegel desgl.	920	5	0,9	Schmelze war schnee- weiß. Grünes basisches NiSO_4 abgewaschen, hiernach Metallverlust der Probe
		920	5	0,7	
Nickeldraht mit größerer Oberfl. (schon einmal erhitzt) kleinerer Oberfl. Nickelblech	DEGUSSA- Al_2O_3 -Tiegel Gewöhnlicher Schamottetiegel	950	$8\frac{1}{2}$	+3,2	Zunahme durch NiO , das fest an den Drähten saß. Äußere elektr. Leit- fähigkeit war hierdurch unterbunden
		950 1050	$8\frac{1}{2}$ 3	+1,7 +4,8	
Blei	Unglasierter Por- zellantiegel (Py- thagorasmasse)	950	3	2,3	Weißer Schmelze, aber Porzellanwandungen mit gelbem Bleiglas be- deckt
Blei	Gewöhnlicher Schamottetiegel	950	$3\frac{1}{2}$	5,0	Schmelze war blaßgelb, wäßriger Auszug ent- hält PbSO_4
Al-Folie	Gewöhnlicher Schamottetiegel	950			Explodiert (ähnliche Angaben finden sich in der Literatur)
Al-Blech (20,20 · 1,5 mm)		950	$2\frac{3}{4}$	3,0	Schmelze bleibt schnee- weiß. Geschmolzene Al- Kugel ist stark zer- klüftet mit sichtbaren Tonerdehäutchen über den Hohlräumen

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Art des Materials	Tiegelmaterial	Temp. in °	Einw.- Zeit in Stund.	Ver- lustein Gew.- %	Bemerkungen
V4A-Drähte	Gewöhnlicher Schamottetiegel	925	4½	4,0	Schmelze blieb weiß
Remanit 1990 SS (Blechform)	DEGUSSA- Al ₂ O ₃ -Tiegel	975	3	100	Schmelze war tief braunrot; alles Metall war restlos in lösl. Salze, Metalloxyde u. -sulfide umgewandelt worden
Cu ₂ S (kompak. Stücke)	Gewöhnlicher Schamottetiegel	950	8¼	2,3	Zeigt bei 900° noch kei- ne, bei 1000° ziemlich lebhaft Gasentwick- lung. Hierbei Umwand- lung in Cu ₂ O und CuO
FeS (kom- pakte Stücke)	desgl.	900	3	3,5	Normales käufliches Präparat ist bei 900°
Cu ₂ O aus Cu + CuO zusam- mengeschmolzen	desgl.	920	3	1,0	schon flüssig und gast hier schon stark unter Umwandlung des FeS in Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄ (Magne- tit; kompakte Stücke)	desgl.	950	5	0,3	Völlig weiße Schmelze. Elektr. Stromleitung d. Fe ₃ O ₄ nach d. Versuch unverändert

Ergebnis: Als Ergebnis dieser Prüfungen ist eine mehr oder weniger starke Einwirkung der Na₂SO₄-Schmelze für sich allein und erhöht in gemeinschaftlicher Wirkung mit Stoffen, die aus den Tiegelmaterialien stammen, zu beobachten, was besonders am Beispiel des Kupfers deutlich in Erscheinung tritt.

Aus diesen Vorprüfungen geht hervor, daß Magnetit voraussichtlich die meiste Aussicht hat, bei der Na₂SO₄-Schmelzflußelektrolyse als Elektrodenmaterial Verwendung zu finden. Wir nahmen daher zunächst diese Versuche für beide Elektroden mit diesem Material vor, indem wir das Na₂SO₄ in einem unglasierten Porzellantiegel zusammen mit zwei freihängenden Magnetitelektroden von 15 mm Durchmesser in einem SIMON-MÜLLER-Ofen einschmolzen (vgl. Abb. 1, S. 380). Die Temperatur wurde bei allen Versuchen in der Schmelze selbst mit einem Pt/PtRh-Thermoelement mit DEGUSSA-Al₂O₃-Schutzrohr gemessen. Nach Einschalten von Gleichstrom niedriger Spannung trat an der Anode starke Gasentwicklung auf, während die Kathode scheinbar ebenfalls in geringem Maße gaste und um sie herum, vor allem an der der Anode zugekehrten Seite, Entladungen von heller, fast weißer Farbe zu beobachten waren, die sich von der hellroten Schmelze deutlich abhoben. Die Anodengase zeigten typischen SO₂-

Geruch und bildeten an der Luft weiße SO_3 -Schwaden. Die Schmelze in der Kathodenumgebung reagiert alkalisch. Wenn nach kurzer Zeit die alkalische Schmelze bis zur Anode diffundiert war, ging dort die SO_2 - bzw. SO_3 -Entwicklung stark zurück, während die Gasentwicklung in verminderter Stärke an der Anode weiterhin andauert (O_2). Die in dieser Zelle gemessenen Daten finden sich in Tab. 2.

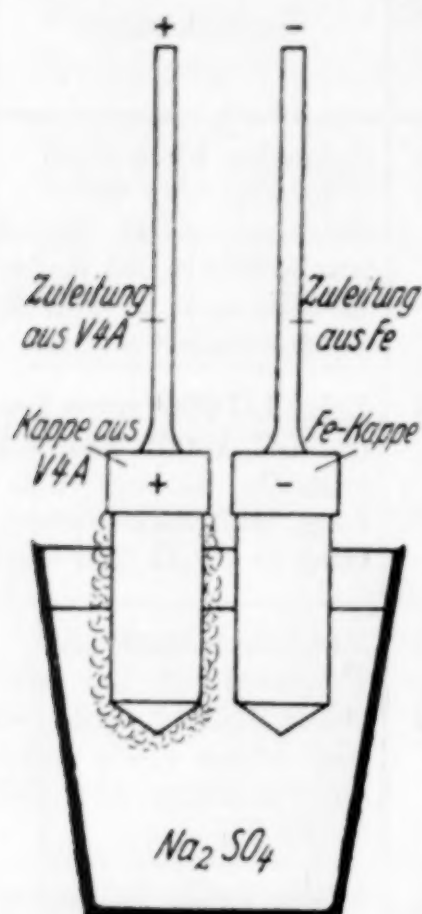


Abb. 1. Elektrolyse mit zwei unabgeschirmten Elektroden

In der Schmelze an der Anode schwammen rötlich glitzernde Flitter, die sich bald über die ganze Schmelze ausbreiteten und, wie sich später herausstellte, aus einer oxydischen Eisen (III) - aluminiumverbindung bestanden. Die Kathode war außen mit einem dicken dunkelbraunen Belag bedeckt, der sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löste und hierbei FeS und Fe_2O_3 [nicht $\text{Fe}(\text{OH})_3$!] zurückließ. Dieser Stoff schien NaFeO_2 zu sein. Natriummetall fand sich nirgends vor. Die Anode war durch die Elektrolyse wenig angegriffen, während die Kathode ziemlich verändert erschien.

Aus dem Verlauf dieses ersten Versuches ging die Notwendigkeit hervor, zumindest die Anode in ein keramisches Rohr einzuschließen, um die entstehenden sauren Gase gesondert ab-

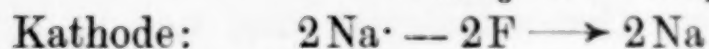
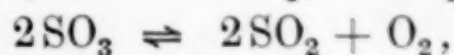
Tabelle 2

Elektrolyse mit zwei nicht abgeschirmten Magnetitelektroden in einem unglasierten Porzellantiegel (äußere elektrische Widerstandsheizung)

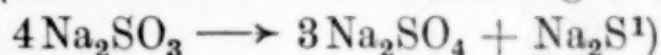
Zeit in Min.	Temp. in °C	Volt	Amp.	D_A in Amp./cm ²	D_K in Amp./cm ²	Bemerkungen
1	1000	3,5	2,3	0,57	0,57	Eintauchtiefe beider Elektroden 0,5 cm, also wirksame Oberfl.rd. je 4,0 cm ² . Elektrodenabstand 0,5 cm. Elektrodendurchmesser je 1,5 cm
5	1000	3,6	2,3	0,57	0,57	
20	1000	3,7	2,3	0,57	0,57	
Polarisationsspannung: 1,8 Volt						

zuleiten. Die Einschließung der Kathode erschien noch nicht dringend notwendig, obwohl die Beobachtung des ersten Versuches gezeigt hatte, daß auch ein Teil des kathodisch entstandenen Alkalis sich in der Schmelze verteilte.

2. Über den Mechanismus des elektrochemischen Reaktionsverlaufes könnte man sich folgende Vorstellung machen:



(am Schluß dieser Abhandlung weiter untersucht)



Es müßte demnach durch eine thermische Nebenreaktion theoretisch 25% mehr Alkalioxyd entstehen als durch die Elektrolyse aus dem Na_2SO_4 bei 100% Stromausbeute nach obiger Gleichung. Dieses tritt indessen nach unserer weiteren Beobachtung nicht ein, weil das gebildete Na_2S bzw. FeS teils durch das Na_2SO_4 , teils durch den Luft-sauerstoff (der sowohl von der Oberfläche, als auch durch die in der Schmelze gelösten Anteile her einwirkt) zu Fe_2O_3 und SO_2 oxydiert wird, wodurch ein äquivalenter Anteil an Na_2O wieder in Na_2SO_3 bzw. Na_2SO_4 zurückverwandelt wird. Teilweise scheint auch das aus der Disproportionierung des Na_2SO_3 gebildete Na_2S bereits auf diesem Wege teilweise zu Na_2SO_4 zurückoxydiert zu werden. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei der Schmelzflußelektrolyse des MgSO_4 ²⁾, bei der das kathodisch abgeschiedene Mg sofort mit dem geschmolzenen MgSO_4 unter Bildung von MgO reagiert:



Wir haben in einem Modellversuch die Einwirkung von Natriummetall auf Natriumsulfat studiert (vgl. Schluß dieser Abhandlung).

3. Als zweiten Versuch dieser Art wählten wir eine Anordnung mit einer in einem Porzellanrohr befindlichen Magnetitanode und einer daneben frei in der Schmelze angeordneten Magnetitkathode. Der Reaktionstiegel bestand aus glasiertem Porzellan (vgl. Abb. 2, S. 382). Die Versuchsdaten gehen aus Tabelle 3 hervor. Nach der Reaktion waren der Porzellantiegel sowie das Porzellanrohr erheblich angegriffen. Während die Anode nur wenig verändert war, wies die Kathode eine völlige Umwandlung sowohl ihrer Form wie auch in ihrer Zusammensetzung auf. Sie hatte bedeutend an Umfang zugenommen (vgl. Abb. 3 und 4) und war an ihrer Außenseite nicht mehr glatt wie vor dem Versuch, sondern warzig. Beim Zerschlagen

¹⁾ F. FOERSTER, F. LANGE, O. DROSSBACH u. W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. **128** (1923), 245; F. FOERSTER u. K. KÜBEL, Z. anorg. allg. Chem. **139** (1924), 261.

²⁾ E. MÜLLER, Elektrochemisches Praktikum, Dresden 1940, S. 252.

der Elektrode zeigte das Innere bis zur Eintauchgrenze in der Schmelze keine metallische Struktur mehr, sondern eine salzartige wie ein aus der Schmelze erstarrtes Salz. Dieses Material löste sich in Wasser, besonders gut in heißem, zu einer ätzenden, stark sulfathaltigen

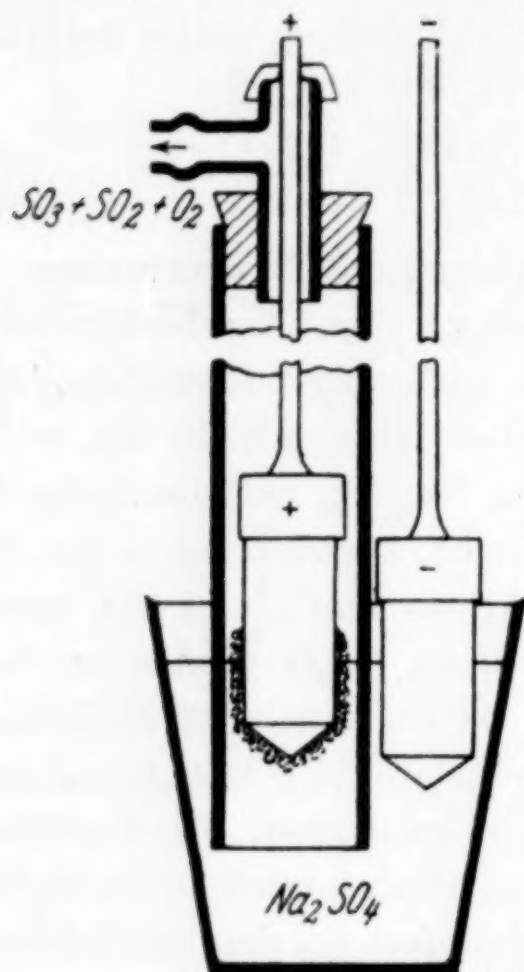


Abb. 2

Abb. 2. Elektrolyse mit abgeschirmter Anode

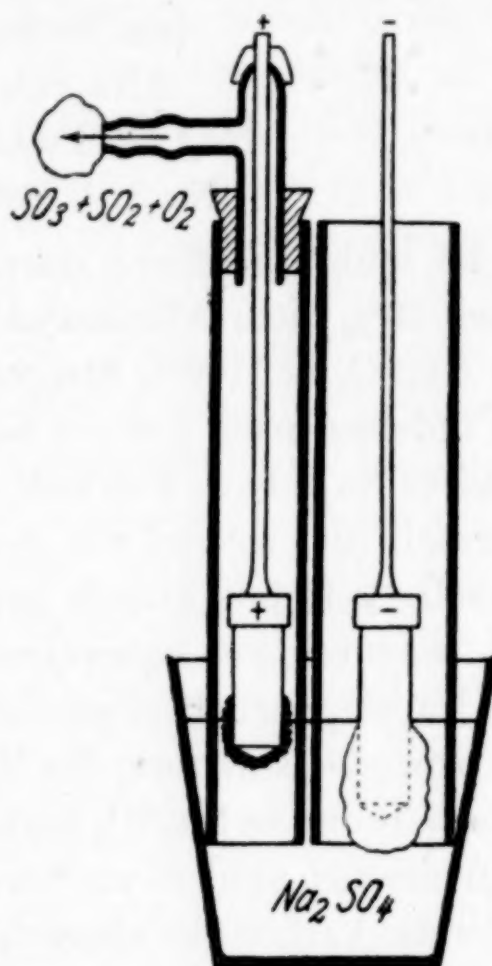


Abb. 3

Abb. 3. Elektrolyse mit zwei abgeschirmten Elektroden

Tabelle 3

Elektrolyse mit einer durch ein Porzellanrohr abgeschirmten Magnetanode und einer frei in der Schmelze befindlichen Magnetitkathode in einem glasierten Porzellantiegel mit äußerer elektrischer Widerstandsheizung

Zeit in Min.	Temp. in °C	Volt	Amp.	D_A in Amp./cm ²	Beobachtung an d. Anode	Bemerkungen
Zu Beg.	980	5,3	6,0	0,9	Keine weißen Dämpfe	Anode tauchte 1,0 cm in d. Schmelze ein, Durchmesser 1,5 cm, Oberfläche der Anode: 6,5 cm ²
25	930	8,8	10,0	1,5	Wenig weiße Dämpfe	
45	950	10,3	7,5	1,9	Lebhafte Entwicklung weißer Dämpfe	Anode 0,5 cm in d. Schmelze eingetaucht; Oberfläche d. Anode 4 cm ² . Elektrodenabstand: 5 cm
80	990	10,3	7,5	1,9		
Polarisationsspannung: 2,0 Volt						

Stromverbrauch insgesamt 27600 Coulomb. Nach unserer zugrunde gelegten Gleichung entspricht diese Strommenge einer theoretischen anodischen Stromausbeute von 14,0 g H₂SO₄ und einer kathodischen von 11,4 g NaOH.

Lösung unter Abscheidung von FeS und Fe_2O_3 [nicht $\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Danach dürfte es sich zum mindesten zum Teil um eine Ferritbildung handeln.

Die durch das Porzellanrohr gelangenden Anodengase wurden durch ein Glasableitungsrohr durch zwei vorgeschaltete Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 und eine dritte mit verdünnter NaOH drucklos hindurchgeleitet, da ein Überdruck im Porzellanrohr sofort die Schmelze in dem Rohr zurückdrängte und eine starke Veränderung der Stromdichte an der Anode hervorrief. Da die Analysenergebnisse, die durch Titration der konz. H_2SO_4 erhalten wurden, nicht besonders zuverlässig sind, sollen dieselben hier nicht aufgeführt werden, als wesentlich sei jedoch hervorzuheben, daß alle drei Absorptionsgefäße viel Sauerstoff enthielten.

Die Kathode wurde zwecks Analyse der gebildeten Stoffe zerschlagen, gepulvert und 3 Stunden im Wasserbad ausgekocht. Nach mehrmaligem weiteren Auskochen des Eisenoxyd- und Sulfidschlammes und einwandfrei verlaufender Filtration von diesem Rückstand entstand ein wasserklares Filtrat

von insgesamt 350 cm^3 , das $122,4 \text{ cm}^3$ n - H_2SO_4 verbrauchte (Indikator Methylorange) und somit $4,9 \text{ g}$ Gesamtalkali = $43,0\%$ enthielt. Das Gesamtalkali ist dabei als NaOH berechnet worden. Hier-von erwiesen sich $4,3 \text{ cm}^3$ n = $3,8\%$ bei der Jodtitration als Na_2S oder Na_2SO_3 . Die Alkalilösung enthielt noch sehr viel Na_2SO_4 in Lösung. Von $29,0 \text{ g}$ Elektrodenrückständen trat ein Glühverlust von $0,83 \text{ g}$ auf, wobei SO_2 einwandfrei nachzuweisen war.

4. Um die Ausbeute an Alkali zu erhöhen, arbeiteten wir bei den folgenden Versuchen mit einer Abschirmung beider Elektroden durch Porzellanrohre, wodurch das gebildete Alkalioxyd sich zwischen Porzellanrohr und Kathode höher konzentrierte und die Na-Ferritbildung, d. h. die Fixierung des Alkalis an die Elektrode, besser vor sich gehen konnte. Die Ausbeuten an Gesamtalkali stiegen hierdurch

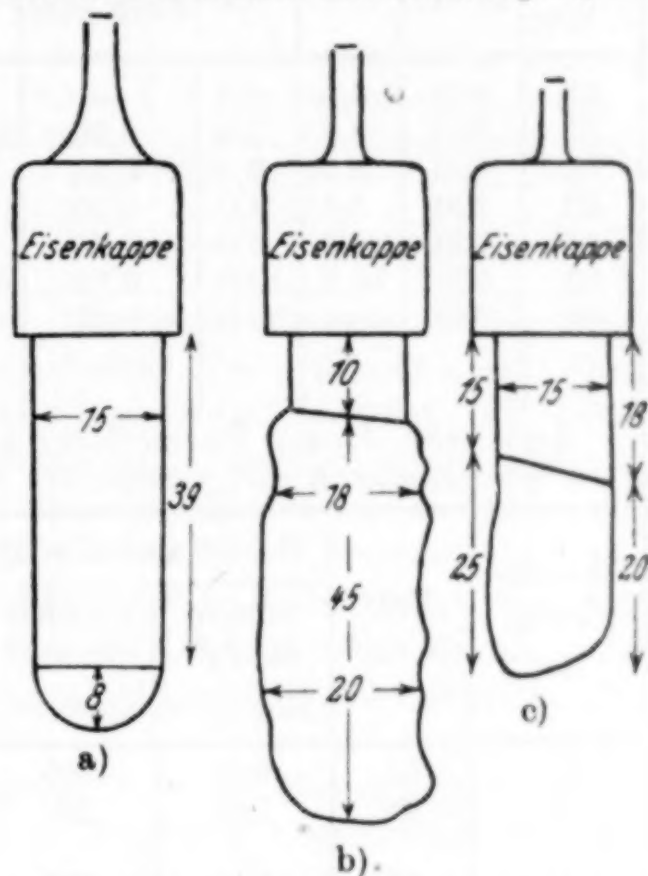


Abb. 4. Veränderung einer Magnetitkathode bei der Schmelzflußelektrolyse von Natriumsulfat
a) Vor der Elektrolyse; b) nach einer Elektrolysedauer von 50 Min. bei einer Stromdichte von $0,3 \text{ Amp./cm}^2$; c) nach dem Auskochen bis zur völligen Entfernung des anhaftenden $\text{NaFeO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Tabelle 4

Elektrolyseversuch mit zwei durch Porzellanrohre abgeschirmten Magnetitelektroden und geringer anodischer wie kathodischer Stromdichtebelastung (D_A und D_K) in einem unglasierten Porzellantiegel mit äußerer elektrischer Widerstandsheizung

Zeit v. Beginn in Min.	Temp. in °C	Volt	Amp.	D_A u. D_K Amp./cm ²	Beobacht. an der Anode	Coulomb	Bemerkungen
21	950	4,8	2,5	—	—	3150	Eintauchtiefen d. Elektroden je 25 mm.; d. h. in d. Schmelze tauchende Oberfl. je 14 cm ² .
23	950	4,9	3,0	0,25	Keineanod.	360	
31	930	5,0	3,5	0,25	Schwa-	1680	
35	930	5,5	4,0	0,29	denbldg.	960	
44	930	6,4	5,0	0,36	sichtbar.	2700	Elektrodenabstand
52	930	10,5	10,0	0,72	Sichtbare	4800	3,0 cm. Polarisat.-Spannung: 2,1 Volt. Elektrolysedauer 60 Min. mit insg. 18450 Coulomb = theor. 9,37 g H ₂ SO ₄ u. 7,65 g NaOH
60	960	10,4	10,0	0,72	Schwa-	4800	
Analysen dieses Versuches: Anode: 3 Absorptionsflaschen mit verdünnter Natronlauge.							
Waschflasche Nr.	Vol. in cm ³	Gehalt an n-NaOH		Neutralisierte n-NaOH in cm ³			Bemerkungen
		vorher in cm ³	nachher in cm ³				
1	65	290	269	21			
2	65	290	287	3			Alle Absorptionsflaschen enthielten O ₂ . Zus. sind 27,0 cm ³ n-NaOH verbr. ¹⁾ = 14,1% der Theorie
3	65	290	287	3			

Kathode: Die Auskochen ergaben 143,4 cm³ n-Lösung = 5,74 g Gesamtalkali als NaOH berechnet = 75,0% der Theorie.

Jodwert aus der Gesamtalkalilösung: 4,23 cm³ n = 2,95% des Gesamtalkalis an Na₂S oder Na₂SO₃.

Tabelle 5

Elektrolyseversuch mit zwei durch Porzellanrohre abgeschirmten Magnetitelektroden und hoher anodischer Stromdichte (D_A) in einem Schamottetiegel mit äußerer elektrischer Widerstandsheizung

Zeit v. Beginn in Min.	Temp. in °C	Volt	Amp.	D_A in Amp./cm ²	Mittlere Eintauchtiefe der Anode in mm	Beobacht. an der Anode	Bemerkungen
1	980	9,2	9,0	1,65	8	Wenige	Eintauchtiefe d. Kathode: 3,0 cm Elektrodenabst. 3,3 cm.
8	970	9,5	9,0	1,65	8	weiße	
20	970	9,7	9,0	1,65	8	Dämpfe	
38	990	9,6	9,0	1,65	8	sichtbar.	Polarisat.-Spannung
58	990	10,5	8,5	2,1	5	Sehr starke	2,1 Volt. Absorpt. d.
61	970	10,6	8,5	2,1	5	Schwa-	Anodengase sowie
96	975	10,3	8,5	2,1	5	denbldg.	Gasanalyse derselben erst ab D_A = 2,1 Amp./cm ² vorgenommen
Elektrolysedauer insgesamt: 96 Min. mit einem Verbrauch von 50700 Coulomb entspr. theor. = 21 g NaOH							

¹⁾ = 1,32 g H₂SO₄.

Tabelle 5 (Fortsetzung) Analysenergebnisse

Anode:

Wasch- flasche Nr.	Vol. in cm ³	Gehalt an n-NaOH		Neutra- lisierte n-NaOH in cm ³	Bemerkungen
		vorher in cm ³ (Methylorangerwerte)	nachher in cm ³		
1	32	57,3	3,8	53,5	Alle Absorptionsflasch. ent- hielten O ₂ . Zusammen sind 105,9 cm ³ n-NaOH verbr. = 5,19 g H ₂ SO ₄ = 50% der Theorie
2	50	57,3	8,4	48,9	
3	35	123,0	119,5	3,5	

Gasanalyse der bei 8,5 Amp. nach Absorption der sauren Gase durch 3 NaOH-Waschflaschen übriggebliebenen anodischen Gase: Vol. 42,0 cm³. Nach Absorption durch alkalische Pyrogallollösung Rest: 5 cm³ (war N₂). (Die Apparatur war demnach noch nicht ganz luftfrei gewesen.) Nach Abzug von 1 cm³ O₂ für die vorgefundene Luft verbleiben 36 cm³ reiner O₂, der aus dem Zerfall des SO₄ in SO₃ und O₂ sowie der Dissoziation des SO₃ in SO₂ und O₂ stammt.

Kathode: Die Auskochungen der zerkleinerten Kathode ergaben insgesamt 352,5 cm³ n-Lösung = 14,1 g Gesamtalkali (als NaOH ber.) = 67,2% der Theorie.

Jodwert: 5,2 cm³ n = 1,5% des Gesamtalkalis an Na₂S oder Na₂SO₃. (Da aber die Lösung einen kräftigen Niederschlag von PbS bzw. gelbem CdS enthält, bestehen die schwefelhaltigen Reduktionsprodukte in der Hauptsache aus Na₂S.

Na₂SO₄-Gehalt der alkalischen Lösung: 30% festes Gesamtalkali und 70% Na₂SO₄ (wasserfrei).

Rückstände der Magnetitkathode:

46,2 g lufttrocken;

42,2 g bei 110° getrocknet = 4,1 g Verlust bei 110°;

40,15 g nach dem Glühen = 2,05 g Glühverlust (hierbei wurde SO₂ abgespalten).

bis auf 60% und darüber, wie aus den Tabellen 4 und 5 hervorgeht. Diese Versuche mit beiden abgeschirmten Elektroden wurden nochmals unterteilt und mit geringer und hoher anodischer Stromdichte ausgeführt, wobei sich in den sauren Abgasen im ersten Falle nur 14,1% der Theorie wiederfanden, während bei der zweiten Anordnung 50% H₂SO₄ ermittelt werden konnten.

5. Die Untersuchung der Einwirkung von Natriummetall auf geschmolzenes Na₂SO₄ nahmen wir in einer Spezialapparatur vor (Abb. 5), die es ermöglichte, das Natrium in völlig O₂-freier Atmosphäre auf das geschmolzene Sulfat einwirken zu lassen. Als Reaktionsgefäß diente ein Röhrentiegel aus Pythagorasmasse, der in einem erweiterten konischen Schraubverschluß aus Eisen mit einem Schamotte-Wasserglaskitt gasdicht eingekittet war. Durch eines der Zuleitungsrohre (A) wurde dauernd ein geringer, absolut O₂-freier Stickstoffstrom (durch glühendes Cu von O₂ befreit) durch die Appa-

ratur geschickt, der über das Ableitungsrohr *B* durch ein kleines Glasgefäß mit Wasser als Absperr- und Prüfflüssigkeit abgeleitet war. Der dritte Zuleitungsstutzen (*C*) war mit einem Gummischlauchstück mit Glasstopfen verschlossen und wurde nur geöffnet, wenn das in kleine Stückchen geschnittene Na in die am Tiegelboden befindliche Schmelze geworfen wurde.

In das nahezu auf 1000° erhitzte Na_2SO_4 wurde in kurzen Abständen durch das geöffnete Rohr *C* Natrium eingeworfen. Es trat

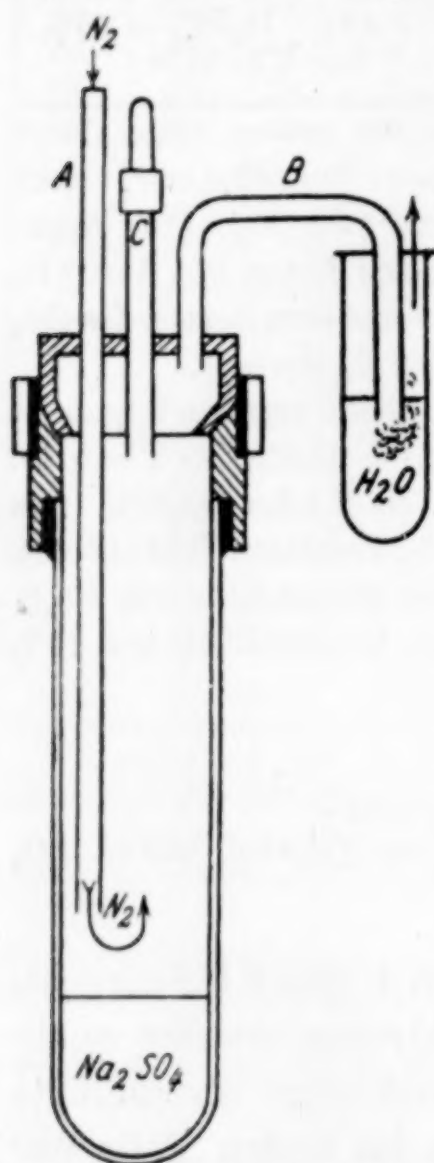


Abb. 5. Anordnung zur Untersuchung der Einwirkung von Natriummetall auf geschmolzenes Natriumsulfat

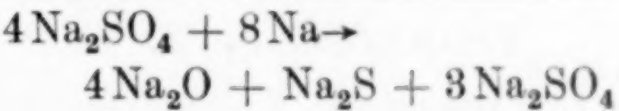
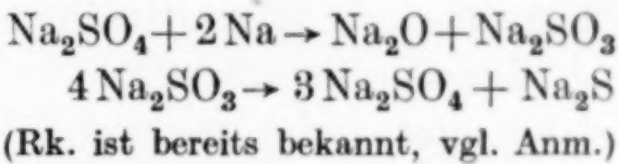
eine kurze lebhaftere Reaktion beider Stoffe miteinander ein, die sich durch ein schnell verklingendes Zischen zu erkennen gab. Dort, wo das Natrium mit der Schmelze in Reaktion trat, leuchtete sie heller auf. Während der Zugabe von Natrium wurde der Stickstoffstrom für eine kurze Zeit abgestellt, um eine eventuell eintretende Gasentwicklung festzustellen. Eine solche wurde jedoch nicht beobachtet. Nachdem alles Natrium in die Schmelze gegeben war, wurde noch 15 Min. gewartet, worauf die Apparatur außerhalb des elektrischen Heizofens an der Luft schnell abgekühlt wurde. Das Absperr- und Prüfwasser war nach dem Versuch neutral wie vorher und enthielt auch keine SO_4^{--} -Ionen, so daß zu erwarten ist, daß keine derartigen Stoffe gasförmig abgespalten werden.

Nach dem Erkalten des Reaktionstiegels tauschten wir den oberen Teil des Schraubverschlusses mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen aus, durch den ein mechanisch angetriebener Glasrührer und ein Zuleitungsglasrohr für den Stickstoff hindurchgeführt wurden. Nach mehrmaligem Zugeben von Wasser wurde der Röhrentiegel ausgewaschen, bis das Spülwasser frei von Alkali und Sulfat war, und hierauf die gesammelten Laugen analysiert. Wir ermittelten sowohl das Gesamtalkali als auch den Gesamtjodverbrauch der Lösung; außerdem wurde das Na_2S als kanariengelbes CdS gefällt (CdSO_3 ist ebenfalls wasserunlöslich, aber weiß), um das Filtrat hiervon noch auf etwa in der Lösung vorhandenes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu prüfen. Die Ergebnisse dieser Bestim-

Tabelle 6
Analysenzusammenstellung der Untersuchungen der Einwirkung von Natriummetall auf geschmolzenes Natriumsulfat unter sauerstofffreiem Stickstoff

Na ₂ SO ₄ in g	Na-Metall in g	Theor. Menge n-NaOH aus dem angew. Na in cm ³	Theor. Menge Na ₂ S = 25% d. Betrag. an n-NaOH in cm ³	Theor. Gesamtalkalimenge (NaOH + Na ₂ S) in cm ³ n-NaOH	Gef. Menge Gesamtalkali in cm ³	Gef. Menge Na ₂ S nach Abzug des Wertes für Na ₂ S ₂ O ₃ in cm ³ n	Gef. Menge Na ₂ S ₂ O ₃ in cm ³ n-Jodlösung	Ausbeute an Gesamtalkali in % des theor. Betrages	Ausbeute an Na ₂ S in % des theor. Betrages	Bemerkungen
15	2,129	92,6	23,2	115,8	102,5	23,4	0,27	88,7	101,0	Zur Titration des Gesamtalkalis wurde bei etwa p _H = 6,0 vom Al(OH ₃) abfiltriert, gut gewaschen und das Filtrat mit Methylorange bis zum Umschlag zu Ende titriert
15	1,037	45,0	11,25	56,25	48,65	11,2	0,14	86,5	99,55	

mungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt und zeigen wohl eine Bildung von 25% Na₂S, bezogen auf 100% Na-Metall an, doch beträgt die ermittelte Gesamtalkalimenge nicht 125%, sondern stets 11–13% weniger. Allerdings wird der Porzellantiegel durch diese alkalischen Schmelzen ziemlich stark angegriffen, so daß die erhaltene Lauge beträchtliche Mengen an Aluminat enthält. In einem Fall enthielten 4,1 g Gesamtalkali (als NaOH berechnet) 0,53 g = 13% Al₂O₃, wodurch wohl der Verlust an Alkali zu erklären ist. Das aufgestellte Reaktionsschema



ist daher durch diese Untersuchung nur teilweise bestätigt worden. Ein bloßes Einschmelzen von Na₂SO₄ bei 1000° im sauerstofffreien Stickstoffstrom in einem Porzellanröhrentiegel ohne Zugabe von Natriummetall veränderte das Salz nicht, während es ja bekanntlich durch Erhitzen an der Luft nach dem Abkühlen alkalisch reagiert¹⁾.

¹⁾ GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Berlin 1928, System Nr. 21, S. 466.

Zusammenfassung

Bei der Schmelzflußelektrolyse von Na_2SO_4 macht die Wahl der geeigneten Elektroden Schwierigkeiten, weil die meisten technisch verwendeten Metalle oder elektrisch leitenden Metallsulfide durch das geschmolzene Na_2SO_4 oxydiert werden. Nur die geschmolzenen stromleitenden festen Oxyde des Kupfers oder Eisens (Halbleiter) erwiesen sich als für die Schmelzflußelektrolyseversuche geeignete Materialien.

Bei der ersten Untersuchung wurden Magnetitanoden und Kathoden verwendet. Dabei arbeitete man mit freien und mit durch Porzellanrohre abgeschirmten Elektroden bei verschiedenen anodischen und kathodischen Stromdichten. Die hierfür notwendige Zersetzungsspannung betrug zwischen zwei Magnetitelektroden etwa 1,8 Volt. Als vorläufiges Ergebnis der Versuche ist festgestellt und durch eine gesondert ausgeführte thermische Untersuchung teilweise bestätigt worden, daß die Zersetzung des geschmolzenen Na_2SO_4 durch den Gleichstrom zu einer anodischen Abscheidung von SO_3 (bzw. SO_2) und O_2 und einer kathodischen von Na_2O führt. Die Ausbeute an sauren Gasen ist hierbei stark von der anodischen Stromdichte abhängig. Das kathodisch entstandene Na_2O wandelt im Laufe der Elektrolyse die Magnetitkathode völlig in NaFeO_2 um.

Über weitere Untersuchungen, betreffend die Einführung eines Diaphragmas, wird demnächst berichtet werden.

Frankfurt a. M.

Dresden, Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1942.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet als Zeitschrift für anorganische Chemie von
Gerhard Krüss, zur Zeitschrift für anorganische und
allgemeine Chemie erweitert von Gustav Tammann

Herausgegeben von

R. Fricke

STUTTGART

W. Hieber

MÜNCHEN

U. Hofmann

WIEN

W. Klemm

DANZIG-LANGFUHR

R. Schwarz

KÖNIGSBERG/PR.



JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Ausgegeben am 12. Februar 1943

Z. anorg. allg. Chem.

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt	Seite
Mitteilung des Verlages und der Redaktion.	229
PAUL WALDEN - Berlin-Dahlem: CARL WILHELM SCHEELE (geb. 19. Dez. 1742, gest. 21. Mai 1786). Ein Gedenkblatt zu seinem 200. Geburtstage. (31. Juli 1942.)	230
OLE LAMM-Uppsala: Diffusion hochkonzentrierter Salzlösung am Beispiel von Kaliumfluorid in Wasser. Mit 4 Abbildungen im Text. (4. Mai 1942.)	236
K. A. JENSEN-Kopenhagen: Zur Konstitution der Verbindungen vom Typus R_3SX_2 , R_3SeX_2 und R_3TeX_2 . Mit 1 Abbildung im Text. (3. August 1942.)	245
K. A. JENSEN-Kopenhagen: Über die räumliche Konfiguration der Verbindungen vom Typus R_3PX_2 , R_3AsX_2 , R_3SbX_2 und R_3BiX_2 . (3. August 1942.)	257
K. A. JENSEN-Kopenhagen: Dipolmomente der höheren Isologen der Sulfoxide und Aminooxide. (3. August 1942.)	268
K. A. JENSEN und N. CLAUSON KAAS-Kopenhagen: Zur Chemie der metallorganischen Blei- und Zinnverbindungen. (3. August 1942.)	277
GERHART JANDER und HORSTMAR HECHT-Greifswald: Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 11. Mitteilung. Das amphotere Verhalten einiger Sulfite bzw. Oxyde in verflüssigtem Schwefeldioxyd. Mit 7 Abbildungen im Text. (21. September 1942.)	287
GERHART JANDER und HORSTMAR HECHT-Greifswald: Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. 12. Mitteilung. Die Darstellung einiger wasserfreier Tetramethylammoniumverbindungen und ihr Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd. Mit 1 Abbildung im Text. (21. September 1942.)	304
KARL BEYER-Würzburg: Über die Analyse von Phosphorwasserstoff. (21. September 1942.)	312
KARL BEYER-Würzburg: Zur Bestimmung von „Nitrosen Gasen“. Mit 1 Abbildung im Text. (21. September 1942.)	321
F. SEEL-München: Über Carboxoniumsalze. 1. Mitteilung: Das Acetylfluoborat. Mit 3 Abbildungen im Text. (23. September 1942.) . . .	331
P. A. THIESSEN-Berlin-Dahlem: Ursachen des Dichroismus kolloider Metalle. Mit 4 Abbildungen im Text. (5. Oktober 1942.)	352
PAUL L. GÜNTHER, PAUL GESELLE und WOLFGANG REBENTISCH-Breslau: Untersuchungen zum Diamantproblem. Mit 7 Abbildungen im Text (14. November 1942.)	357
PAUL L. GÜNTHER, PAUL GESELLE und WOLFGANG REBENTISCH-Breslau: Darstellung und Stabilitätsverhältnisse von schwarzem Phosphor. (14. November 1942.)	373
HUGO VOM HOVE-Frankfurt a. M. und FRIEDRICH MÜLLER-Dresden: Über die Schmelzflußelektrolyse von Natriumsulfat. I. Mit 5 Abb. im Text. (10. November 1942.)	377

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- FR. HEIN, E. NEBE und W. REIMANN-Leipzig: Über die Autoxydation des Tricyclohexylbleis und sein Verhalten zu Tetrachlorkohlenstoff. Mit 4 Abbildungen im Text. (18. November 1942.)
- H. V. WARTENBERG-Göttingen: Eine Bestimmungsmethode für Sauerstoff in anorganischen Verbindungen. Mit 1 Abbildung im Text. (30. Nov. 1942.)
- H. V. WARTENBERG-Göttingen: Reinigung von Schwefel. (30. November 1942.)
- HEINRICH MENZEL und HANS SCHULZ†-Dresden: Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze XI. Das System $NaBO_2-H_2O$. Mit 11 Abbildungen im Text. (5. Dezember 1942.)
- ROBERT JUZA und WERNER SACHSZE-Heidelberg: Zur Kenntnis des Systems Nickel/Stickstoff. Metallamide und Metallnitride, 12. Mitteilung. Mit 1 Abbildung im Text. (14. Dezember 1942.)

MARS-CHROMA



Der Chemiker

verwendet
die 18 wasserunlöslichen,
klimabeständigen u.
tropenfesten nicht
verwischbaren Farben
der

MARS-CHROMA

Schreibfarbstifte

als hervorragendes
Schreib- und Zeichen-
material für Notierungen
aller Art, graphische Dar-
stellungen, Diagramme,
organisatorische und
Büroarbeiten.

STAEDTLER

Theoretische Chemie

Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Von Dr. phil. K. LOTHAR WOLF, ordentl. Prof. der physikalischen Chemie an der Universität Halle-Wittenberg.

Teil 1: Das Atom. VIII, 213 Seiten mit 98 Abbildungen 1. T. 1941. gr. 8°. Kart. RM. 10.80

Teil 2: Das Molekül. VIII, 270 Seiten mit 92 Abbildungen 1. T. 1942. gr. 8°. Kart. RM. 13.50

Zeitschrift für physikalische Chemie: Das Buch von Wolf ist geeignet, Wandel zu schaffen. Hier wird theoretische Chemie um der Lehre vom Stoff selbst willen eindringlich und überzeugend vorgetragen.

Teil 3: Das gebundene Molekül, folgt Ende 1942.

Joh. Ambr. Barth / Verlag / Leipzig



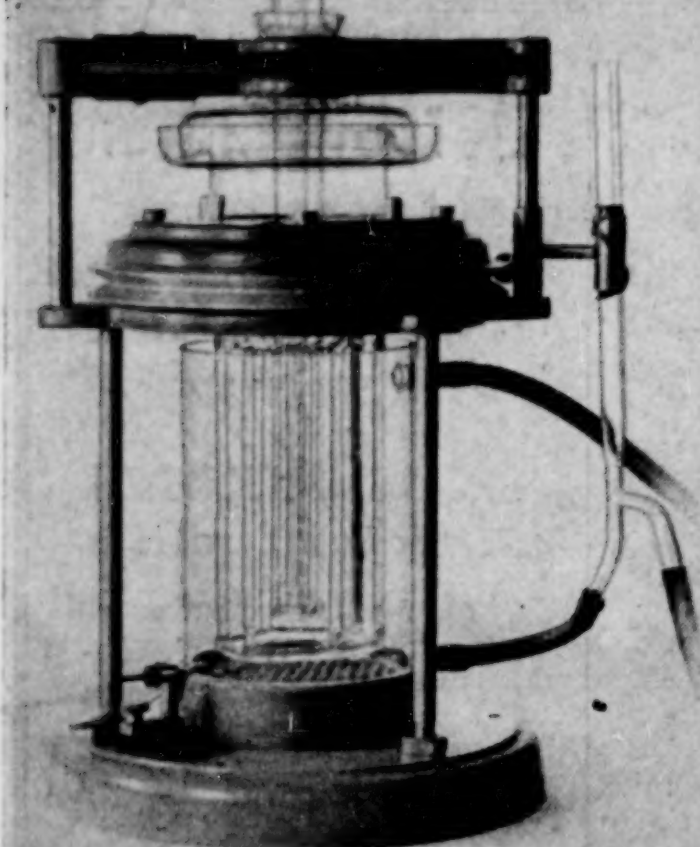
*Der fortschrittliche
Chemiker verwendet
sie mit Vorliebe*

*Zu haben
in allen Fachgeschäften
Preisliste auf Wunsch*

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft - Abt. C. Marktredwitz/Boh. Ostm.

Elektroschnelldialysator

nach Prof. Brintzinger



**Schnelle Entsalzung
von
allen biologischen
Präparaten**



Bitte Druckschriften 5025 und 5458 anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Bemerkungen der Redaktion

Einsendung der Manuskripte an Professor Dr. W. Klemm, Danzig-Langfuhr, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Aufnahmebedingungen: Es werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Der Verfasser kann gemäß § 42 des Verlagsgesetzes über seine Arbeit erst wieder verfügen, wenn seit dem Ablauf des Kalenderjahres, in dem der Beitrag erschien, ein Jahr verstrichen ist.

Abfassung der Manuskripte: Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Abhandlungen möglichst kurz abzufassen. Für geschichtliche Einleitungen, polemische Bemerkungen, für die Schilderung nebensächlicher Einzelheiten, für Analogiearbeiten, die nur die Systematik ergänzen und keine neuen Gesichtspunkte oder experimentellen Fortschritte bringen, kann nur wenig Platz zur Verfügung gestellt werden.

Bezugsbedingungen: 1942 erscheinen die Bände 249 Heft 1 bis etwa 250. Bezugspreis je Band zu 4 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, RM. 20.— Ausland: wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, RM. 15.—, für Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft RM. 11.25. Inländische Bezieher einschl. Mitglieder der Deutschen Bunsengesellschaft RM. 13.60. Porto: Inland RM. —.60, Ausland RM. —.80. Preis dieses Heftes: Inland RM. 5.80, Ausland RM. 4.35. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

